UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
SEP 12 '58

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

Band 157 | April 1958 | Heft 2

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Laboratorium für Hochpolymere, Philipps-Universität, Marburg/Lahn

Engelter, Ad. und *F. H. Müller,* Thermische Effekte bei mechanischer Deformation, insbesondere von Hochpolymeren (mit 31 Abbildungen und 4 Tabellen) 89

Aus dem Kristallorganischen Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Arnold, Heinrich, Die Kristallisation von Terylen im Kleinwinkeldiagramm. Zur Bestimmung der Keimbildungsarbeit (mit 22 Abbildungen) 111

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Dynamit-Actien-Gesellschaft, Werk Schlebusch

Käufer, H. und *G. Martin,* Wirkung von verschiedenen kurzzeitigen Beanspruchungen beim Zerreißen von Hoch- und Niederdruck-Polyäthylen (mit 14 Abbildungen in 19 Einzeldarstellungen) 124

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Kästner, Siegfried, Zur phänomenologischen Theorie der Visko-Elastizität. IV. Die lineare Theorie der Relaxation isotroper Medien (mit 6 Abbildungen und 9 Tabellen) 133

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Kästner, Siegfried, Zur phänomenologischen Theorie der Visko-Elastizität. V. Elektrische Modelle für das mechanische Relaxationsverhalten isotroper Medien (mit 24 Abbildungen und 6 Tabellen) 144

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 99 Abbildungen in 102 Einzeldarstellungen und 19 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Rai, Rama Shanker, The Electrical Conductivity of Colloidal Tungstic Acid (with 2 figures) . . 153

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem physikalischen Laboratorium der Pintsch Bamag AG, Berlin NW 87

Auerbach, Rudolf, Über den Einfluß von Gammastrahlung auf gelöstes Selen 156

Tagungsberichte

Sata, N. (Osaka), Bericht über die XII. japanische Kolloid-Tagung vom 5.–8. Oktober 1957 . 156

Buchbesprechungen 158

Zur Besprechung eingegangene Bücher 161

Referate 161

Einführung in die Mikrowellenphysik

Von Prof. Dr. **G. Klages**
Physikalisches Univ.-Institut Mainz
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 64)

XI, 279 Seiten mit 135 Abbildungen. 1956.
Brosch. DM 29,—, Ganzln. DM 31,—

Aus dem Inhalt: I. Leitungswellen · II. Hohlrohrwellen · III. Resonanzkreise
IV. Erzeugung und Nachweis · V. Meßgeräte und -methoden
VI. Mikrowellenstrahler · Literatur · Sachregister

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 157 April 1958 Heft 2

Aus dem Laboratorium für Hochpolymere, Philipps-Universität, Marburg/Lahn

Thermische Effekte bei mechanischer Deformation, insbesondere von Hochpolymeren *)

Von Ad. Engelter und F. H. Müller

Mit 31 Abbildungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 15. Januar 1958)

1. Einleitung

Mechanische Deformationen von Festkörpern sind prinzipiell von Wärmetönungen begleitet. Bei rein elastischen Deformationen sind die Wärmeeffekte *reversibel*, bei solchen, die bleibende Verformungen ergeben, mindestens teilweise *irreversibel*.

Die reversiblen thermomechanischen Effekte wurden schon 1857 von *J. P. Joule* (1) entdeckt, der bei der Dehnung von Kautschukbändern eine Erwärmung, beim Entspannen eine Abkühlung feststellte. Etwas später (1859) (2) fand er für Metalle bei Dehnung eine Abkühlung, beim Entlasten eine Erwärmung. Auch bei Gasen ist unter adiabatischen Verformungsbedingungen eine Erwärmung bei Kompression, eine Abkühlung bei Expansion schon lange bekannt.

Wenn innere Reibungsvorgänge bei der Deformation stattfinden, so ergeben sich zusätzlich zu den reversiblen Wärmeeffekten irreversible exotherme Wärmetönungen. Derartige Wärmeentwicklungen konzentrieren sich besonders auf die Stellen stärkster Verformung, bei Strömungen von Flüssigkeiten in Rohren z. B. auf die Rohrwand, bei dem Phänomen der Kaltverstreckung mit Fließzone vornehmlich auf die Fließzone selbst (3).

Besonders dann, wenn die mechanischen Eigenschaften stark temperaturabhängig sind, wird diese Wärmeentwicklung Rückwirkungen auf das Deformationsverhalten zur Folge haben (4).

Unter Umständen kann der Ablauf eines Deformationsprozesses völlig verändert werden (5).

Ein typisches Beispiel hierfür ist die Verformung von Hochpolymeren mit Fließzone: Die sogenannte Kaltverstreckung erwies sich als eine modifizierte Warmverstreckung „*F*“, bei der die Aufheizung der Probe nicht von außen, sondern im allgemeinen aus der mechanischen Arbeit erfolgt (5).

Die Beschaffung von weiterem experimentellem Material für das Phänomen der Kaltverstreckung war der eigentliche Anlaß zu den hier beschriebenen Untersuchungen. Die Ergebnisse betreffen allerdings nunmehr ganz allgemein thermomechanische Effekte und reichen damit über das ursprünglich Geplante hinaus.

*) Auszug aus der Dissertation *Ad. Engelter*, Marburg/Lahn (D 4) 1957.

2. Vorbemerkungen

Während bei rein elastischen Verformungsvorgängen (Kompression) von Gasen die Änderung des Wärmeinhaltes schon seit langem Berücksichtigung findet, wurde sie für elastische Verformungen von Festkörpern bisher völlig vernachlässigt (6). Tatsächlich spielen kalorische Effekte im rein elastischen Bereich z. B. für Metalle wegen der geringfügigen Änderung der elastischen Konstanten mit der Temperatur normalerweise für den Verformungsablauf eine völlig untergeordnete Rolle. Nur in der thermischen Dämpfung von Schwingungen (Schall) wirken sie sich aus (7).

Von theoretischer Seite her aber sind diese Erscheinungen von prinzipiellem Interesse. Besagen sie doch, daß auch bei offensichtlich rein *energieelastischen* Stoffen, d. h. bei Stoffen, deren elastische Konstanten sich aus den molekularen Kräften zwischen den Bausteinen berechnen lassen sollten, wie z. B. Stahl, noch ein *entropieelastischer* Anteil mitspielt[1]) (8). Wenn dieser auch sehr klein im Verhältnis zum energieelastischen Zusammenhaltsmechanismus hinsichtlich seiner Wirkung z. B. auf das Zugdehnungsdiagramm ist, so ist er nicht mehr klein im Hinblick auf die Energiebilanz.

Um einen Stahldraht isotherm zu verformen, muß man bei einer Belastung ein Mehrfaches an Wärme aus der Umgebung zuführen im Vergleich zu der im Draht

[1]) Unter Energieelastizität versteht man denjenigen Anteil an Rückstellkräften, der aus einer Änderung der Inneren Energie resultiert; unter Entropieelastizität denjenigen Anteil, der von einer Änderung der Entropie bei Deformation, insbesondere von einer Erniedrigung der Entropie bei Deformation, herrührt (s. Abschn. 8, 1 ff.).

energieelastisch gespeicherten Arbeit. Dies gilt, obwohl die bei adiabatischer Führung resultierenden Temperaturänderungen nur Bruchteile eines Grades betragen (s. u.).

Auch das Vorzeichen ist interessant. Die Abkühlung besagt, daß sich die Entropie dieser festen Materialien bei mechanischer Beanspruchung vergrößert. Tatsächlich wird die Symmetrie eines Gitters durch jede Art von Deformationen vermindert, der Ordnungszustand verringert.

Das Prinzip von *Le Chatelier-Brown* ergibt thermodynamisch eine Beziehung zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der angelegten Spannung und der Wärmetönung (Gl. [2]).

Die Gültigkeit dieses thermodynamischen Zusammenhangs wurde für Stahl schon früher in sehr genauen Versuchen bestätigt (9). In Übereinstimmung damit steht ferner das Auftreten negativer thermischer Ausdehnungskoeffizienten beim Kautschuk, der statt Abkühlung bei mechanischer Beanspruchung eine Erwärmung zeigt.

A. Eucken (8) kommt auf Grund dieses thermodynamischen Zusammenhanges von Wärmetönung bei mechanischer Beanspruchung und thermischer Ausdehnung zu dem Schluß, daß „derartige, mit gewissen Schwierigkeiten verknüpften Messungen gegenwärtig ohne besonderes Interesse" seien.

Wenn jedoch, wie bei Hochpolymeren, eine exakte *Messung der Wärmeausdehnung*, z. B. durch überlagerte Dehnungs-Relaxation, *unmöglich* wird, *vor allem* aber, wenn *zusätzlich* zu den *reversiblen* Effekten *irreversible Wärmeeffekte* auftreten, *dann* wird eine *unmittelbare kalorimetrische Erfassung* der Wärmetönung *doch von Interesse* und sogar von erheblicher Bedeutung sein.

Die Aufklärung des Phänomens der Kaltverstreckung stellt ein besonders charakteristisches Beispiel dafür dar, daß eine Untersuchung der *mechanischen Energiefunktionen allein* bei Verformung, d. h. die Auswertung der Zugdehnungsdiagramme, in vielen Fällen *nicht genügt. Die Aufspaltung der mechanischen Energie in ihre Anteile* – Änderung der inneren Energie, reversible und irreversible Wärme – führt zu Betrachtungen, mit deren Hilfe sich auch das sogenannte *nichtlineare Verhalten* bei Deformation übersichtlicher als durch eine Diskussion der nichtlinearen Zusammenhänge zwischen Spannungs- und Deformationstensor bzw. Deformationsgeschwindigkeitstensor erfassen lassen sollte (11).

3. Quantitative Beziehung

Die an einer Probe geleistete mechanische Arbeit wird teilweise verbraucht, um die Freie Energie des Materials zu erhöhen, zum anderen Teil, um die innere Reibung zu überwinden. Die Erhöhung der Freien Energie besteht in einer Änderung der Inneren Energie und einer Änderung der Entropie. Letztere wiederum ist bei adiabatischer Führung des Prozesses zwangsläufig mit einer entsprechenden Temperaturänderung, bei isothermer Führung mit der Zu- oder Abführung von Wärme verbunden. Diese Effekte sind reversibel, sofern nicht während der Verformung merkliche Temperaturunterschiede innerhalb des Materials, genauer, innerhalb des abgeschlossenen Systems (Material und Umgebung) auftreten. Sie sind streng reversibel für rein adiabatische oder rein isotherme Be- und Entlastung. Sie sind z. B. nicht mehr reversibel für adiabatische Belastung und folgende isotherme Entlastung.

Der irreversible Anteil in der Energiebilanz kann aus unmittelbarer Wärmeproduktion durch Reibung entstehen, er kann aber auch durch irreversible Energiedissipation infolge von Wärmeströmen aus Temperaturdifferenzen, ja sogar aus einem Ablauf von Diffusionsprozessen resultieren. Im Endeffekt wird er stets als Wärmetönung in Erscheinung treten.

Wenn man die Deformation einer Probe in einem Kalorimeter ablaufen läßt, so läßt sich aus dem mechanischen Arbeitsdiagramm die mechanische Arbeit A entnehmen, aus der gemessenen Wärme die Summe von reversibler Wärme $Q_{rev} = -T\Delta S$ und irreversibler Wärme Q_{irr}. Die Differenz gibt unmittelbar die Änderung der Inneren Energie ΔU des Materials, falls noch die Volumenänderungen ΔV bekannt sind[2]).

$$\begin{aligned} A &= \Delta H - T\Delta S + Q_{irr} \\ &= \Delta U + P\Delta V + Q_{irr} + Q_{rev} \end{aligned} \qquad [1]$$

Die Gesamtwärmetönung $Q_{rev} + Q_{irr}$ läßt sich unter Umständen durch eine Führung des Verformungsprozesses mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in den reversiblen und irreversiblen Anteil aufspalten, da letzterer prinzipiell geschwindigkeitsabhängig ist. Eine unabhängige Möglichkeit zur Auftrennung der einzelnen Anteile besteht in der Ermittlung des Unterschiedes der Inneren Energie von unverformtem und verformtem Material aus dem etwas verschiedenen Verlauf der spezifischen Wärmen als Funktion der Temperatur, ferner aus der Änderung der Lösungs-, Schmelz- oder Verbrennungswärmen und aus Untersuchungen derjenigen Wärmeeffekte, die bei Temperung, insbesondere bei freier Schrumpfung, auftreten.

[2]) Der Betrag $P\Delta V$ ist meist vernachlässigbar klein.

3.1 Größenordnung der Wärmetönungen

Für den Ausbau einer experimentellen Methode ist die Frage nach der zu erwartenden Größenordnung der Wärmetönungen von primärer Wichtigkeit.

Nur entsprechend klein dimensionierte Proben erlauben es, mit nicht zu großen mechanischen Kräften (max. 2 kp) auszukommen und doch sicherzustellen, daß die entstehenden Wärmen ausreichend rasch aus den Proben an das Kalorimeter abgegeben werden. Die letztere Einschränkung gilt insbesondere für alle nichtmetallischen Werkstoffe mit ihrer relativ niedrigen Wärmeleitfähigkeit. Außerdem sind häufig dicke Proben schwer oder nicht verformbar, während Proben aus demselben Material aber von kleineren Dimensionen gut deformiert werden können (Fasern).

Somit stellt sich apparativ die Forderung, mit Proben vom Gewicht bis zu maximal 0,2 g arbeiten zu können. Die für derartige Proben aufzuwendenden mechanischen Arbeitsleistungen sind damit, wenn kein Bruch erfolgen soll, im Wärmemaß auf weniger als 0,5 cal begrenzt. Die entstehenden Wärmeeffekte liegen ungefähr in der gleichen Größenordnung.

Das Kalorimeter muß deshalb sehr empfindlich sein. Es muß vor allem eine niedrige Wärmekapazität besitzen. Das heißt, als Kalorimeterfüllung kann sich nur ein Gas mit seiner geringen Wärmekapazität eignen[3]). Diese Forderungen bestimmten die Wahl des Kalorimeterprinzips und seine Konstruktion.

4. Apparatives

Als Prinzip wurde das eines Gaskalorimeters verwendet, als Verformungsart die Zug-Verformung.

Eine Probe wird im Inneren eines Zylinders mit Hilfe der von außen bewegten Zugeinrichtung gedehnt (Abb. 1). Die in der Probe entstehende Temperaturänderung verursacht Wärmeströme von der Probe zur Zylinderwand und damit Erwärmung des Gases bzw. Druckänderung im Gasraum. Statt letztere unmittelbar zu messen, wurde ein Differenzverfahren angewendet, bei dem mit einem Differenzmanometer der Druck in einem zweiten, gleichartigen Zylinder mit dem im ersten verglichen wurde, der statt der Probe ein elektrisches Heizdrahtsystem (Phantom) trägt. Der Ausschlag des Differenzmanometers (Abb. 2) steuert eine elektronische Regelung derart, daß im Phantomzylinder sich stets der gleiche Wärmestrom einstellt wie im Meßzylinder. Registriert man das Quadrat des Heizstromes als Funktion der Zeit, so stellt es unmittelbar eine Nachbildung des Wärmestroms im Verstreckungszylinder dar. Das Integral über die Zeit bzw. über die Fläche der Registrierkurven entspricht der Wärmetönung. Eine Vorheizung erlaubt, auch negative Wärmetönungen zu erfassen.

Die Registrierkurven (Beispiele: s. Abb. 3, 4) enthalten deshalb jeweils im unteren Teil die Kraft als Funktion der Zeit, im oberen Teil den (positiven oder negativen) Wärmestrom

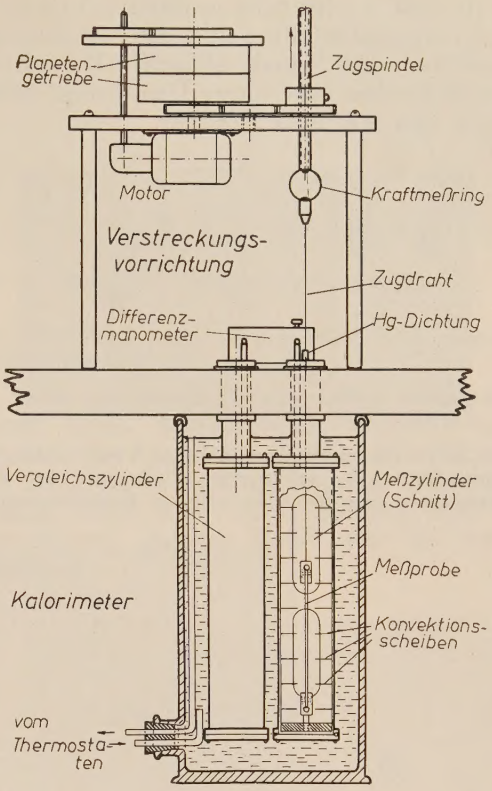

Abb. 1. Konstruktionsskizze des Kalorimeters

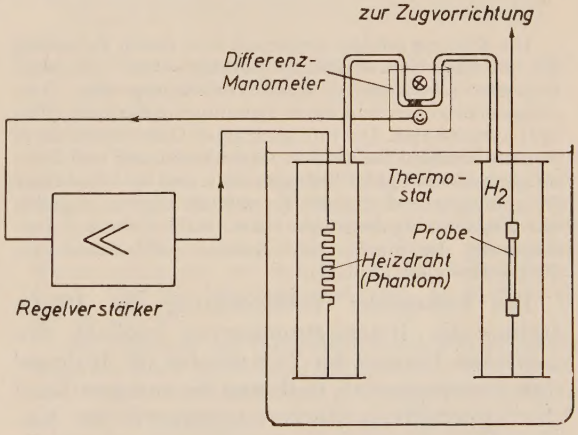

Abb. 2. Prinzip der Kalorimeteranordnung

als Funktion der Zeit. Die Genauigkeit des letzteren ließ sich auf 10^{-4} cal/sec steigern, was ungefähr der Strichdicke der Registrierung entspricht. Die Meßgenauigkeit für Wärmemengen wird zusätzlich begrenzt durch die Konstanz der Nullage der Wärmestromanzeige, die ca. $3 \cdot 10^{-7}$ cal/sec beträgt (entsprechend einer Nullpunktsänderung von

[3]) Zugleich ist damit auch der Einfluß etwaiger Quellung auf Deformation und Wärmeumsatz vermieden.

$\sim 10^{-4}$ cal in 1 Stunde), so daß noch thermische Vorgänge erfaßbar sind, die mit 200 mcal über eine halbe Stunde ablaufen. Bei kürzeren Meßzeiten sind unter Umständen noch Werte von 0,5 mcal erfaßbar.

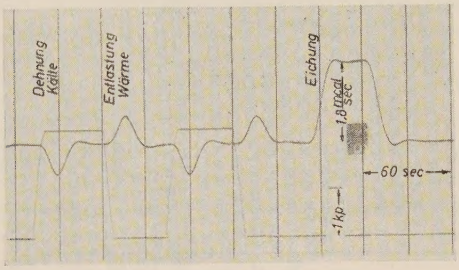

Abb. 3. Thermo-elastischer Effekt an V2a-Stahldraht, unmittelbare 1:5 verkleinerte Wiedergabe der Registrierkurve (wie bei allen weiteren Registrierungen)

Die Eichung erfolgte elektrisch bzw. durch Belastung des mechanischen Systems. Letzteres war mit einer weglosen Kraftanzeige unter Verwendung von Dehnungsmeßstreifen und einer Dehnungsmeßbrücke (Philips) ausgestattet. Die mit geeigneten Getriebesätzen in weitem Rahmen variierbare Gesamtdehnung und Dehnungsgeschwindigkeit bedingt somit, daß bei konstanter Dehnungsgeschwindigkeit die unteren Kurven zugleich das Zugdehnungsdiagramm bzw. bei konstanter Verlängerung die mechanische Spannungsrelaxation der Probe darstellen (Abb. 4).

Bei *homogener* Verstreckung der Probe stellen die *Wärmestromkurven zugleich den zeitlichen Verlauf der Temperatur im Material* dar, vorausgesetzt, daß man sie entsprechend der apparativen Verzerrungskurve des Kalorimeters entzerrt.

Die in den verkleinert wiedergegebenen Originalregistrierungen mit *E* bezeichneten Eichmarken zeigen, daß ein Einbringen der Eichwärme – momentan mit konstanter Leistung beginnend und ebenso abbrechend (rechteckiger Heizimpuls) – zu einer verzögerten Anzeige mit schrägen Flanken führt, die jedoch ziemlich steil sind. Die Zeitkonstante des Einschwingungsvorgangs, der mit Absicht nicht immer voll aperiodisch gedämpft ist, hängt noch vom verwendeten Füllgas ab und ist für Wasserstoffüllung auf ca. 3 sec herabsetzbar. Sie wird im wesentlichen nur durch die zeitlich verzögerte Ausbildung des stationären logarithmischen Temperaturgefälles in den Kalorimeterzylindern bedingt, ist daher für Wasserstoff fünfmal kürzer als für Luft als Füllgas.

Besondere Sorge mußte hinsichtlich des Einflusses von Probengröße und Probenform, möglicherweise lokal konzentrierter Wärmeentwicklung in der Probe wie bei einer Verformung mit Fließzone, sowie den Korrekturen für Wärmestrahlung, getragen werden. Weitere Korrekturen sind notwendig hinsichtlich der Wärmeeffekte im Zugdraht, der Volumenänderungen durch Herausziehen von Teilen des Zugdrahtes aus dem Zylinder, sowie der Volumenänderung der Probe selbst bei Deformation.

Alle diese Fehlerquellen ergeben zusammengefaßt die folgende Fehlergrenze:

a) für den maximalen Fehler bei der *Absolutbestimmung* der Wärmetönung:
$\pm$ 10% $\pm$ 0,2 mcal

b) für den maximalen Fehler der *Reproduzierbarkeit* einer Messung:
$\pm$ 4% $\pm$ 0,2 mcal.

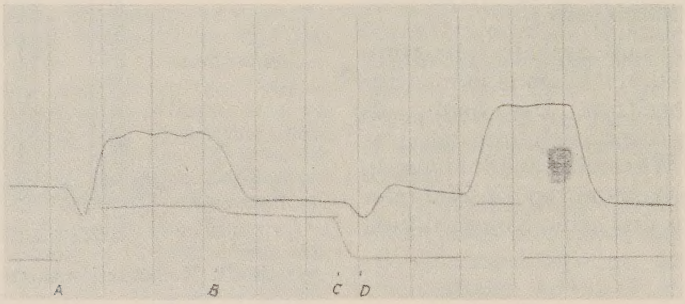

Abb. 4. Kaltverstreckung an einer Polyamidprobe (s. Text)

Der additive Grundwert von $\pm$ 0,2 mcal rührt daher, daß auch bei mehrfachem Umfahren der Fläche bei der graphischen Integration eine Unsicherheit von $\pm$ 3 mm² für die Flächenangabe nur in Ausnahmefällen zu vermeiden ist.

Eine sehr scharfe Kontrolle über die Richtigkeit der Angabe des Kalorimeters erlaubte der thermodynamische Zusammenhang von Ausdehnungskoeffizient und reversibler Wärmetönung (s. u.).

Die konstruktiven Einzelheiten des Kalorimeters sollen a. a. O. behandelt werden (12).

5. Thermoelastische Elemente

5.1 Metalle

Abb. 3 zeigt die Wiederholung einer schon in einer Vorveröffentlichung wiedergegebenen Registrierung an einem Stahldraht (*Cronifer* 1808)[4]), bei dem für eine Belastung innerhalb des *Hooke*schen Bereiches der reversible thermoelastische Effekt erkennbar ist. Die in Abb. 5 dargestellte Registrierkurve am gleichen Material zeigt, wie bei steigender

[4]) Für kostenlose Überlassung des Materials (Cronifer 1808) sind wir der Firma *Basse & Selve*, Altena, zu Dank verpflichtet.

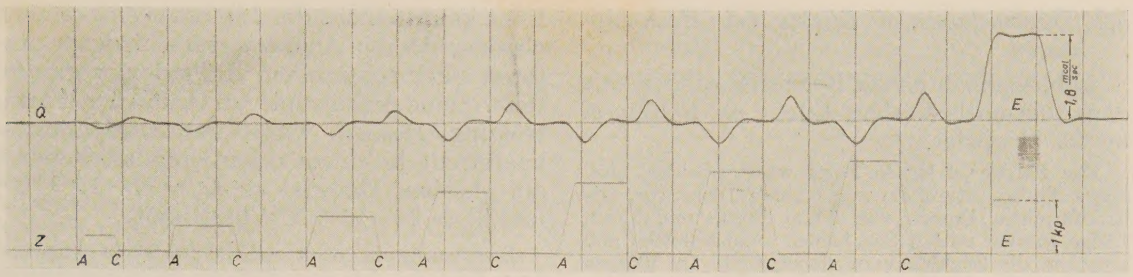

Abb. 5. Thermo-elastischer Effekt von Stahldraht. Die Zugkraft wurde stufenweise gesteigert

Belastung der Wärmeeffekt ansteigt. Das Ergebnis einer Auswertung dieser Registrierung ist aus Abb. 6 ersichtlich, in der die Dehnungswärme – durch graphische Integration

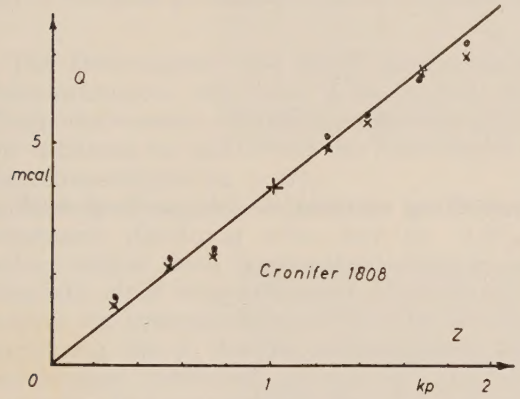

Abb. 6. Auswertung von Abb. 5. + Berechnet nach Gl. [2], × Meßwerte bei Dehnung, • Meßwerte bei Entlastung

ermittelt – gegen die Zugkraft aufgetragen ist. Die Meßpunkte liegen in guter Näherung auf einer Geraden. Dies bestätigt quantitativ die Übereinstimmung der kalorimetrischen Messung mit der thermodynamisch errechneten Größe (Abb. 6, errechneter Punkt +) aus der Beziehung[5])

$$dQ = \beta T l dZ \qquad [2]$$

Q = Deformationswärme
T = abs. Temperatur
β = lin. Ausdehnungskraft
Z = Zugkraft
l = Länge der Probe

Während der ersten 54 Registrierungen diente noch dieser Stahldraht als Kraftübertragung zwischen Verstreckungsvorrichtung und Meßprobe. Infolgedessen überlagert sich bei diesen Versuchen der thermoelastische Effekt des Zugdrahtes dem Wärmestrom aus der Meßprobe. Mit Hilfe des in Abb. 6 dargestellten Zusammenhanges ist es möglich, bei der Auswertung der Kurven gemäß der jeweils registrierten Zugkraft die Korrektur hinsichtlich der vom Draht aufgenommenen Wärme anzubringen.

Eine gegenüber *Cronifer* 1808 verschwindend kleine Wärmetönung entsteht beim Dehnen der Legierung „Söding IV" (36% Ni + 64% Fe)[6]). Eine Drahtprobe dieses Materials wurde mit 2,24 kp belastet, also mit annähernd gleicher Kraft wie im ersten Beispiel.

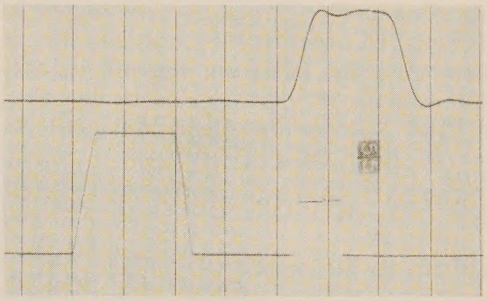

Abb. 7. Thermo-elastischer Effekt von „Söding IV" (Invar), *links*: Messung; *rechts*: Eichung

Die Wärmeaufnahme ist in der Registrierkurve (Abb. 7) nur mehr als schwache Auslenkung der Nullinie zu erkennen. Die „Fläche dieses Impulses " beträgt 4 mm²; dies entspricht einer Wärmemenge von 0,43 mcal. Die Übereinstimmung dieser gemessenen Wärmetönung mit der nach [2] mit dem Tabellenwert $\beta = 1 \cdot 10^{-6}\,°C^{-1}$ berechneten ist besser, als zu erwarten war (s. Tab. 1).

Die Kleinheit der thermoelastischen Effekte dieses Materials sowie seine guten mechanischen Eigenschaften[7]) ließen seine Verwendung als Zugdraht im weiteren als besonders günstig erscheinen. Dabei wird die Korrektur des Abkühleffektes sehr klein und entfällt praktisch. Aus diesem Grunde erfolgte (ab Registriernummer 55) die Zugkraftübertragung nur noch durch einen solchen Zugdraht aus „Söding IV". Die späteren Kurven geben also den Wärmestrom aus der jeweiligen Meßprobe ohne Zugdrahtkorrektur wieder.

[5]) Der heute üblichen Bezeichnungsart entsprechend wurde die Abkühlung der Probe, d. h. der Übergang von Wärme aus der Umgebung in die Probe, als positiv gerechnet.

[6]) Wir danken der Firma *Söding & Halbach*, Hagen/Westfalen, verbindlichst für kostenlose Überlassung des Materials.

[7]) Der Draht lag im weichen Zustand vor. Vor der Messung wurde er durch plastische Dehnung bis zur Bruchgrenze gehärtet und somit sein Elastizitätsbereich erweitert (*Bauschinger*-Effekt).

5.2 *Thermoelastische Effekte bei Hochpolymeren*

Abb. 8 und 9 geben Registrierstreifen mit dem thermoelastischen Effekt an *Polystyrol* bei 25° C wieder.

Das Polystyrol lag in Form warmgereckter, glasklarer Folien (Styroflex) von 0.1 mm Dicke vor. Die bandförmigen Proben von 6 mm Breite und 10 cm Länge wurden mittels Schablonen ausgeschnitten und zwischen die Zugklammern eingespannt. Im übrigen verlief die Durchführung der Versuche in gleicher Art wie bei Stahl (Abb. 3 u. 5).

zient konnte nicht der Literatur entnommen werden, da die Angaben verschiedener Autoren stark schwanken. Außerdem vermuteten wir eine Anisotropie auf Grund der Warmreckung. Deshalb wurde der Ausdehnungskoeffizient in einem orientierenden Versuch am gleichen Material zu $\beta_{\parallel} = 65 \cdot 10^{-6}\ °C^{-1}$ und $\beta_{\perp} = 75 \cdot 10^{-6}\ °C^{-1}$ bestimmt.

Dazu wurde ein Polystyrolband von 20 cm Länge und 6 mm Breite mit dem einen Ende am Boden eines Dewargefäßes befestigt, mit dem anderen unter Zwischenschal-

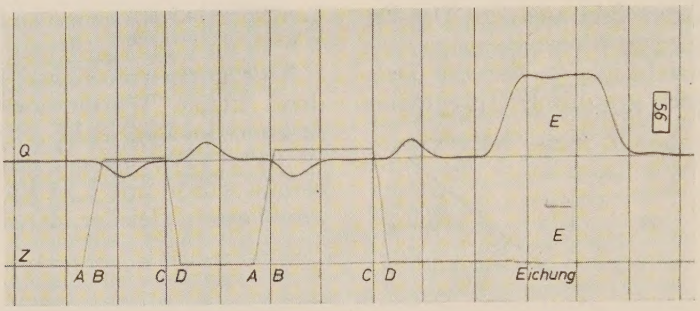

Abb. 8.
Thermo-elastischer Effekt von vorgerecktem Polystyrol, Reckrichtung senkrecht zur Beanspruchungsrichtung

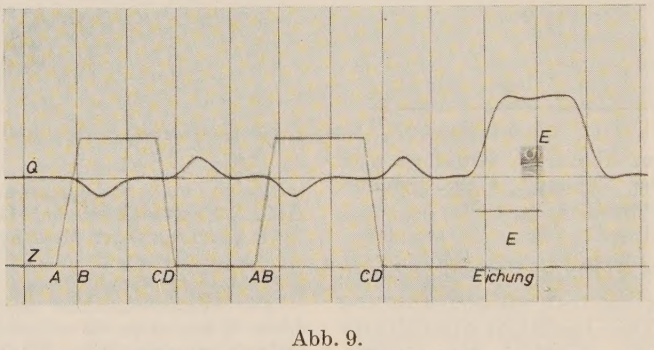

Abb. 9.
Thermo-elastischer Effekt von vorgerecktem Polystyrol, Reckrichtung parallel zur Beanspruchungsrichtung

In Abb. 8 wurde die Probe senkrecht, in Abb. 9 parallel zur Reckrichtung (Richtung der mittleren Orientierung der Molekülketten, geprüft mit Doppelbrechung) beansprucht. Qualitativ sind die thermoelastischen Effekte von längs- und quergedehntem Polystyrol gleich, ebenso wie auch angenähert die Flächen der Be- und Entlastungskurven gleich sind. Außerdem stimmt der gemessene Effekt nach Richtung (Belastung verursacht Abkühlung) und Größenordnung mit dem des Stahls überein (energieelastisch).

Die quantitative Auswertung (Tab. 1) zeigt, daß für Polystyrol die gemessene und die nach [2] berechnete Wärme nicht völlig übereinstimmen.

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffi-

tung eines Invardrahtes von 1,5 mm ⌀ an einer Blattfeder aus Stahl, die dem Band eine Vorspannung von ca. 30 p gab. Die Verlängerungsmessung erfolgte mittels eines induktiven Verlagerungsaufnehmers (Philipps PR 9310) in Verbindung mit der direkt anzeigenden Meßbrücke (Philipps PR 9300). Die hohe Empfindlichkeit dieser Kombination gestattet die Messung von 10^{-5} cm Verlängerung pro Skalenanteil im höchsten Meßbereich. Der Verlagerungsaufnehmer wurde mittels einer Mikrometerschraube geeicht und dann oberhalb der Blattfeder derart befestigt, daß sein Teststift die Verlängerung des Invardrahtes bildete. Eine Verlängerung des Polystyrolbandes entspannt die Feder entsprechend und überträgt sich somit auf den Meßkopf. Die Temperaturunterschiede wurden durch abwechselndes Füllen des Gefäßes mit warmem und kaltem Wasser eingestellt. Nach jeweils erfolgtem Angleich der Temperatur wurde diese (auf $^1/_{10}$° C) abgelesen und die Verlängerung mit Hilfe der Brücke bestimmt. (Die Spannung von 30 p war zur Überwindung der Rückstellkraft des Tastkopfes erforderlich.)

Tabelle 1
Reversibel elastische Dehnung

Material	Abb. Nr.	l_0 cm	$10^6 \cdot \beta$ $°C^{-1}$	Δl cm	Z kp	A mcal	Q mcal	Q_{ber} mcal	Q/A %
Stahl (Cronifer 1808)		28,0	16	0,078	2,33	2,13	7,3	7,2	393
Invar (Söding IV)		28,0	1	0,037	2,24	0,97	0,43	0,42	44
Polystyrol (senkrecht)		10,2	75	0,080	2,05	1,9	7,6	10,8	400
Polystyrol (parallel)		10,8	65	0,095	2,32	2,6	8,7	11,3	332
Polyamid (unverstreckt)		4,0	(78)*)	—	0,34	—	0,69	—	—
Kautschuk (gefüllt) Dehnung ...		5,6	—	14,1	1,66	261	—352	—	—135
Entlastung .		—	—	—14,1	1,60	—239	334	—	—140

l_0 = Anfangslänge
Δl = Verlängerung
Z = Kraft
A = mechanische Arbeit als Zug-Dehnung
Q = gemessene Wärme
β = linear-therm. Ausdehnungskoeffizient
Q_{ber} = aus β berechnete Wärme
Q/A = Verhältnis gemessene Wärme zu mechanischer Arbeit

*) Wert, nach Gl. [2] aus Q berechnet.

Die Genauigkeit war durch mechanische Schwankungen, die beim Austauschen des Temperierwassers auftreten, beeinträchtigt; wir schätzen sie auf Grund der Streuung der Einzelmessungen zu $\pm$ 5%.

Eine Quellung des Polystyrols im Temperierwasser (Quellung zwar nur ca. 0,3‰, jedoch sicher noch temperaturabhängig) ist ebenfalls nicht ausgeschlossen. Dadurch entstünde ein systematischer Fehler in der Bestimmung von β, der die verbleibenden Abweichungen zwischen gemessener und berechneter Dehnungswärme bewirken könnte.

Unverstrecktes *Polyamid* wurde in gleicher Weise wie Polystyrol elastisch gedehnt, und zwar mit stufenweise gesteigerter Zugkraft. Dabei zeigte sich in der Kraftregistrierung (Abb. 10), besonders bei höheren Zugkräften, ein starker Spannungsabbau durch Relaxation; die elastisch gespeicherte Arbeit wird bei Entlastung nicht vollständig zurückgewonnen. Dies dokumentiert sich in den unterschiedlichen Flächenwerten der zugehörigen Wärmestromkurven für Be- und Entlastung.

Die Auswertung bestätigt diesen qualitativen Befund. In der Auftragung der Dehnungswärme gegen die Zugkraft liegen die Wertepaare (Abb. 11), die bei kleinen Zugkräften bis 0,5 kp gewonnen wurden, in Übereinstimmung mit [2] in guter Näherung auf einer Geraden, deren Neigung einem plausiblen Wert des linearen thermischen

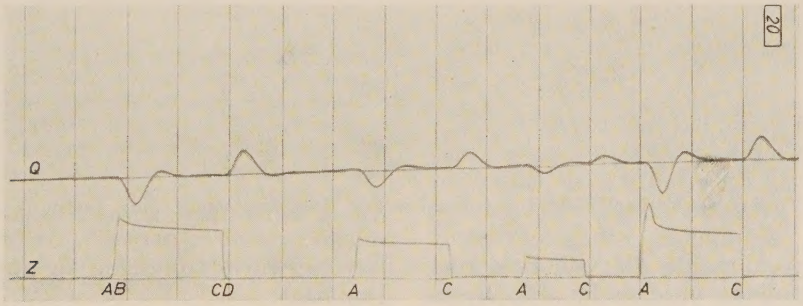

Abb. 10. Thermo-elastischer Effekt von unverstrecktem Polyamid

Denkbar ist aber auch, daß schon Belastungen von 2 kp eine gewisse, parallel und senkrecht zur Orientierung etwas unterschiedliche plastische Verformung, in der Zugdehnungsregistrierung nicht unmittelbar erkennbar, geben. So würde ebenfalls verständlich, daß für die Probe senkrecht die Abweichung größer ist[8]).

[8]) Versuche, nach dieser einfachen Methode auch den ca. 70mal kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten des „Söding IV"-Drahtes zu bestimmen (die Tabellenangaben für diese Legierung streuen), schlugen übrigens fehl, da dann die Korrektur durch die wesentlich stärkere Ausdehnung der Einspannklammern zu groß wird.

Ausdehnungskoeffizienten von $\beta = 8 \cdot 10^{-5}$ pro Grad entspricht. Größeren Kräften zugeordnete Werte weichen dagegen für Be-

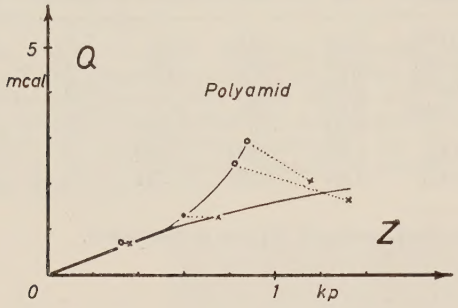

Abb. 11. Ergebnisse von Abb. 10. × Dehnung, o Entlastung

und Entlastung stark und in zueinander entgegengesetzten Richtungen ab.

Die direkte Messung des Ausdehnungskoeffizienten war für Polyamid wegen der ständigen Verlängerung der Probe auf Grund von Relaxation auch schon bei den in der oben beschriebenen Apparatur angelegten kleinen Kräften von 30 p (und wegen der Quellung im Temperierwasser) nicht durchführbar.

Die Innere Energie sollte jedoch bei einem idealen Kautschuk, unabhängig von der Verlängerung, bei konstanter Temperatur konstant bleiben, d. h. es sollte nach dem 1. Hauptsatz

$$\Delta U = A + Q = 0$$

gelten.

Die Meßwerte ergeben entgegen dieser Forderung nicht nur 261, sondern 352 mcal Wärme, d. h. eine um 35% größere Wärmeabgabe, als es der mechanischen Arbeit entspricht. Es errechnet sich also im vorliegenden Falle eine Abnahme der Inneren Energie.

Diese Abweichung vom idealen Verhalten läßt sich durch die Eigenschaft des Kautschuks erklären, bei höheren Dehnungsgraden partiell zu kristallisieren. So überlagert sich dem idealen Entropieeffekt noch ein Anteil von freiwerdender Kristallisationswärme.

Bei der Entlastung sollte die Kristallisation wieder – unter entsprechender reversibler Wärmeaufnahme – verschwinden, wie tatsächlich die Gleichheit der Be- und Ent-

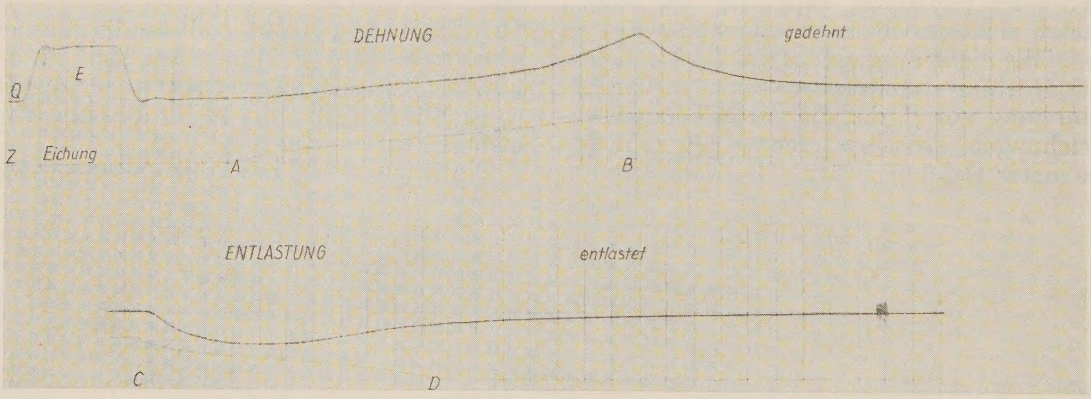

Abb. 12. Thermo-elastischer Effekt von vulkanisiertem Naturkautschuk (max. Dehnung um 250%)

Naturkautschuk wurde als vulkanisiertes, technisches Produkt untersucht. Die Probe (5,6 cm × 1 cm × 0,1 cm) wurde mit konstanter Geschwindigkeit (0,03 cm/sec) verlängert; das Zugdehnungsdiagramm und den Deformationswärmestrom bei Dehnung und Entlastung zeigt die Registrierkurve (Abb. 12).

Die Auswertung (s. Tab. 1) ergibt, daß für die gewählte Dehnung auf 350% der Ausgangslänge 261 mcal mechanischer Arbeit erforderlich sind. Dabei wird, im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Messungen, Wärme frei. Dies entspricht der Erwartung. Bekanntlich hängt die Erwärmung bei der Dehnung des Kautschuks mit der Abnahme der Entropie (Entropieelastizität) zusammen.

lastungswärmetönungen in guter Näherung bestätigt.

Die mechanische Arbeit wurde nicht exakt zurückgewonnen, da die Zugkraft im gedehnten Zustand durch mechanische Relaxation von 1,66 kp auf 1,60 kp abgesunken war. In gleichem Verhältnis erniedrigt sich die bei der Entlastung aufgenommene Wärme (ΔA = 22 mcal entsprechend ΔQ = — 18 mcal).

Noch eine andere Eigentümlichkeit dieser Messung weist ebenfalls auf das Eintreten von Kristallisation hin: Der Wärmestrom aus der Meßprobe verschwindet erst ca. 10 min nach Beendigung der Dehnung bzw. Entlastung, anders als bei den übrigen Messungen (gesamte Registrierdauer 35 min). Dies kann nicht durch eine schlechtere Wärmeableitung aus der verhältnismäßig

dicken Meßprobe erklärt werden; denn bei anderen gleichdicken Kunststoffproben mit gleich schlechter Wärmeleitung wurde kein solches langsames Abklingen des Wärmestromes beobachtet; hingegen ist bekannt (13), daß die Kristallisation des Kautschuks und damit auch die zugehörige Wärmetönung nicht spontan erfolgt, sondern eine gewisse Zeit zur Ausbildung benötigt[9]).

6. Viskoelastische Verformung

Als viskoelastisch seien hier solche Deformationsvorgänge bezeichnet, bei denen sich zwar – in gleicher Weise wie bei den rein elastischen – Verformungen nach Entlastung praktisch wieder völlig rückbilden (kein plastischer Anteil bzw. keine bleibende Deformation), bei denen jedoch ein wesentlicher Anteil der mechanischen Verformungsenergie zur Überwindung einer inneren (viskosen) Reibung verbraucht wird.

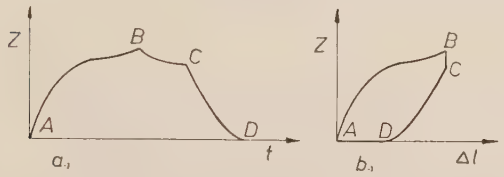

Abb. 13. Möglicher vollständiger Beanspruchungszyklus einer viskoelastischen Substanz, a) aufgenommen als Änderung der Zugkraft als Funktion der Zeit, b) transformiert in eine Änderung der Zugkraft mit der Verlängerung

Für derartige Substanzen verläuft das Belastungsdiagramm stets oberhalb des Entlastungsdiagrammes. Bei jedem vollständigen Belastungszyklus (Abb. 13) wird also eine Hystereseфläche umlaufen, deren äquivalenter Energiebetrag irreversibel als Wärme Q_{irr} dissipiert wird. Q_{irr} ist naturgemäß eine Funktion der Geschwindigkeit, aber auch der Zeit, während der das Material in gedehntem Zustand gehalten wird; denn in dieser Zeit, in der eine Deformation aufrecht erhalten wird, verringert sich die Zugkraft durch Relaxation[10]) asymptotisch auf einen Grenzwert[11]).

Abb. 14 zeigt die Registrierung von Zugkraft und Wärmestrom während dreier Belastungszyklen an einer bandförmigen Probe aus Oppanol (*Polyisobutylen*).

Um die Zyklen im Zugdehnungsdiagramm zu erkennen, muß man sich jeweils die Entspannungskurve *CD* von *B* aus nach *A* zurück eingetragen denken (analog Abb. 13a, 13b).

Diese Messungen sind ein Beispiel dafür, daß offensichtlich die Vorgeschichte des Materials das Verhalten stark beeinflussen kann, eine bei Hochpolymeren häufig auftretende Erscheinung. Die *Vorgeschichte* äußert sich *nicht nur* in einer *Änderung* des Verlaufes der *Zugdehnungskurven, sondern auch* in der von Zyklus zu Zyklus zunehmenden *Wärmeabgabe* bei der Dehnung bzw. Wärmeaufnahme bei der Entlastung (s. Tab. 4 später). Die thermische Irreversibilität ist dabei aus dem stets starken Überwiegen der Wärmeproduktion bei der Dehnung ersichtlich (s. Tab. 2)[12]).

Tabelle 2

Viskoelastische Verformung

Material	Abb. Nr.	l_0 cm	v cm/sec	A mcal	Q mcal	Q/A %
Polyisobutylen Dehnung (1. Zyklus)	14	3,6	0,12	100	—57	—57
Polyisobutylen Entlastung	14	—	0,16	—48	7	—15
PC 70/30	15	3,0	0,32	68	—43	—64

l_0 = Anfangslänge
v = Dehnungsgeschwindigkeit
A = mechanische Arbeit als Zug-Dehnung
$-Q$ = gemessene Wärme
$-Q/A$ = Verhältnis gemessene Wärme zu mechanischer Arbeit

Ein anderes Beispiel zeigt Abb. 15: *weichgemachtes Polyvinylchlorid* (30% Dioctylphthalat). Hier überwiegt insgesamt sowohl bei der Dehnung als auch bei Entlastung die Erwärmung. Bei Beginn der Dehnung tritt zunächst deutlich Abkühlung, dem energieelastischen Verhalten zuzuordnen, auf. Die Vorgeschichte spielt keine Rolle, denn der 2. Zyklus verläuft genau wie der erste.

Stärker weichgemachtes Material (PVC, 45% Weichmachergehalt) zeigt hingegen schon kautschukartiges Verhalten (Abb. 16), wie das Fehlen der Abkühlungsperiode zeigt. Doch wird bei dieser Messung für rasche Entlastung, d. h. weitgehend freie Schrumpfung in die Ausgangsgestalt, die Wärmeaufnahme gerade etwa durch die Wärmedissipation auf

[9]) Weitere Versuche haben die Richtigkeit dieser Deutung bewiesen.

[10]) Für Verformungen im linearen Bereich ist diese Definition identisch mit der von Stoffen, die mechanische Relaxation im üblichen Sinn zeigen. Bei im allgemeinen großen Verformungen bedeutet sie eine Ausweitung der Definition auf den nichtlinearen Bereich. Die kalorischen Untersuchungen ermöglichen also auch quantitative Aussagen im nichtlinearen Falle. Das ist etwas wesentliches Neues.

[11]) Der Grenzwert ist nicht Null, da sonst eine genügend lange deformiert gehaltene Probe nicht von allein bei Entlastung in den Ausgangszustand zurückkehren würde.

[12]) Auch schon an der Probe selbst ist äußerlich eine Änderung zu erkennen: Die ursprünglich opaque Folie nimmt nach der 1. Dehnung eine milchig-weiße Färbung an.

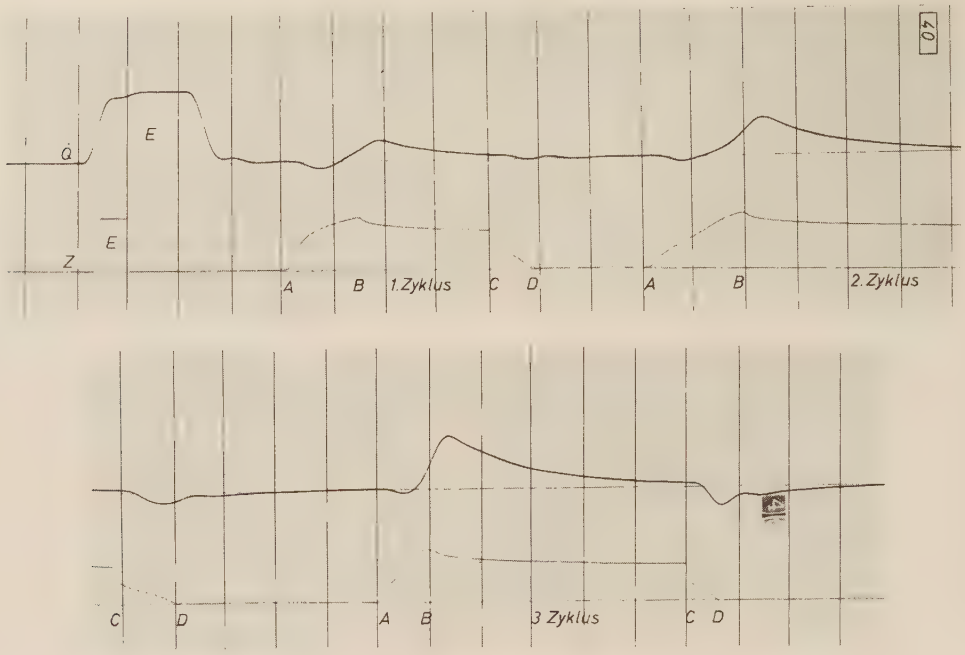

Abb. 14. Dehnung von Polyisobutylen (Oppanol). Dehnung um maximal 150%

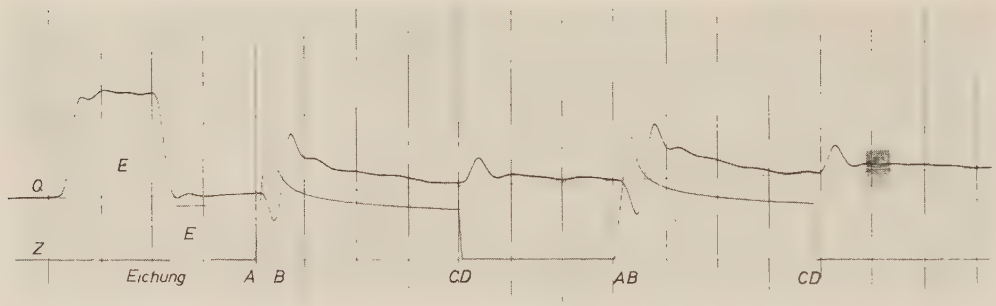

Abb. 15. Dehnung von Polyvinylchlorid (30% Weichmacher)

Grund der inneren Reibung kompensiert, so daß das Material praktisch isotherm in seinen Ausgangszustand zurückkriecht.

Hier ist wiederum eine Abhängigkeit von der Vorgeschichte deutlich zu erkennen: Sowohl die Zugkraft als auch die Wärmeproduktion sind bei der ersten Dehnung wesentlich größer als bei der zweiten, obwohl die maximale Verlängerung in beiden Fällen gleich war[13]).

In die hier besprochenen Erscheinungen gehört auch das Verhalten des *verstreckten Polyamids*: Be- und Entlastung umschließen im Zugdehnungsdiagramm eine Hystereseschleife, das gedehnt gehaltene Material relaxiert stark (Abb. 17). Wesentlich aber im Vergleich zu Abb. 15 und 16 (weichgemachtes PVC) ist, daß nunmehr bei Entlastung zunächst die kautschukelastische Abkühlung überwiegt. Erst in der 2. Phase der Rückverformung, während der Retardation, tritt ein Überwiegen der Wärmedissipation durch Überwindung der inneren Reibungsmechanismen ein. Der gesamte Rückverformungsablauf ist also in bezug auf seine Energieumsetzungen durch teilweise Überlagerung unterschiedlicher Vorgänge weniger übersichtlich.

Noch etwas fällt auf, wenn man das in Abb. 17 erkennbare Verhalten des gleichen Polyamids vor der Kaltverstreckung (dieser Prozeß selbst wird in Kap. 7 behandelt) betrachtet: Das noch *unverstreckte Polyamid kühlt sich* bei Belastung ab. Das *kaltverstreckte* Material dagegen *erwärmt sich*. Das

[13]) Zwischen den beiden Dehnungskurven wurde die Krafteichung registriert, die versehentlich unterblieben war.

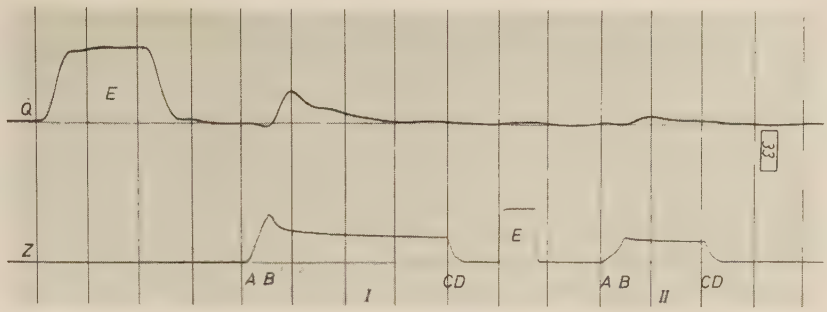

Abb. 16. Dehnung von Polyvinylchlorid (45% Weichmacher)

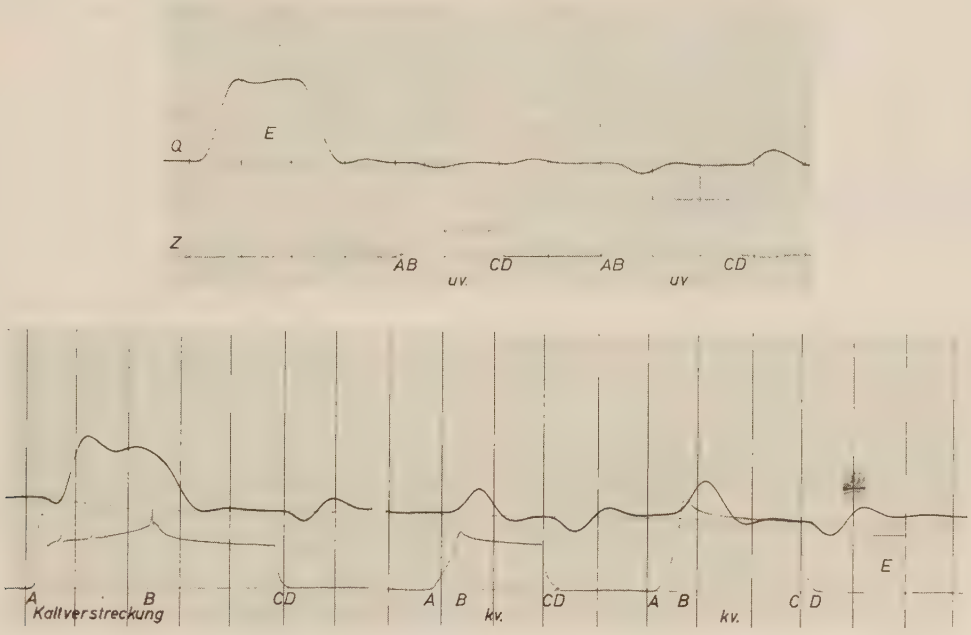

Abb. 17. Dehnung von unverstrecktem und verstrecktem Polyamid

heißt, unverstrecktes Polyamid ist überwiegend energieelastisch, kaltverstrecktes überwiegend entropieelastisch. Das zeigt sich schon im Handversuch an verstreckten und unverstreckten Borsten deutlich: Der unverstreckte Faden erscheint unnachgiebig hart, fest (unterhalb der Elastizitätsgrenze), der verstreckte weich, elastisch, etwas gummiähnlich.

Um nähere Details, z. B. eine Aufspaltung der Wärmeproduktion in Anteile der Dehnung, Relaxation, Entlastung und Retardation, meßtechnisch zu erfassen, wäre in erster Linie eine weitere Verkleinerung der Einstellzeit der Apparatur erforderlich. Gewisse Möglichkeiten liegen jedoch noch in der Variation des Zeitprogramms der Zugdehnung[14]).

[14]) Die genaue Untersuchung der einzelnen Effekte ist Programm einer weiteren Arbeit.

6.1 Periodische Verformung viskoelastischer Substanzen

Bei Verkürzung der Aufeinanderfolge von Be- und Entlastung gehen die ursprünglich getrennten Wärmeimpulse mehr und mehr ineinander über; bei hinreichend hoher Beanspruchungsfrequenz kompensierten sich die reversiblen Effekte[15]), und es verbleibt allein der Anteil der viskoelastischen Wärmedissipation.

Diese Energiedissipation steht in engem Zusammenhang zur Dämpfung des untersuchten Materials. Somit besteht die Möglichkeit, durch Messung der bei periodischer Verformung auftretenden Wärmetönung, den mechanischen Verlustfaktor zu bestimmen.

[15]) Bis auf einen Energiebetrag 2. Ordnung $\Delta\Delta\, l \cdot Z$ ($\Delta\Delta\, l$ bedeutet die Verkürzung auf Grund der Abkühlung, s. Lit. 7).

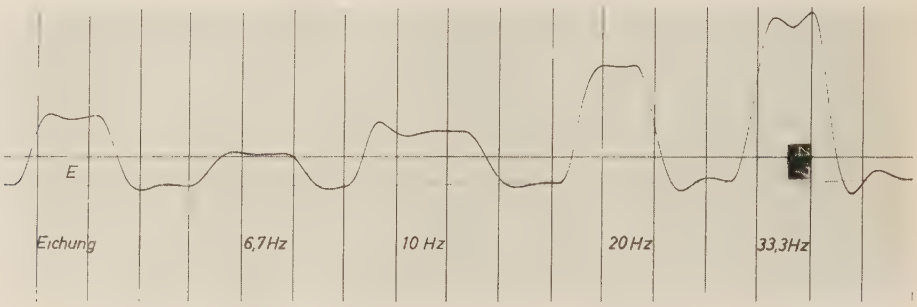

Abb. 18. Periodische Verformung von verstrecktem Polyamid

Ein erster vorläufiger Versuch in dieser Richtung wurde in der folgenden Weise durchgeführt: Ein Band aus verstrecktem Polyamid wurde im Kalorimeter eingespannt und die vorgespannte Meßprobe mittels einer Exzenteranordnung etwa sinusförmigen Elongationen gleicher Amplitude doch verschiedener Frequenz (6 Hz bis 33 Hz)[16]) unterworfen. Die hierbei entstehenden Wärmeströme wurden registriert (Abb. 18).

Der Hub des Exzenters betrug 0,32 cm, die Vorspannung der Meßprobe (in der Mittelstellung des Exzenters) 0,45 kp. Die Frequenz wurde durch oszillographischen Vergleich mit der Netzfrequenz bestimmt (Probenlänge etwa 10 cm).

Aus den Versuchsdaten und den Wärmeströmen läßt sich der mechanische Verlustfaktor bestimmen:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{\Delta A}{A} = \frac{-\dot{Q}}{2\pi N} = \frac{-\dot{Q}}{2\pi A\cdot\nu}\,. \qquad [3]$$

Hier bedeutet A die elastische gespeicherte Energie (Hub mal Vorspannung), ΔA die dissipierte Energie pro Zyklus, N die mechanische Leistung, $\dot{Q}$ den Wärmestrom und ν die Frequenz.

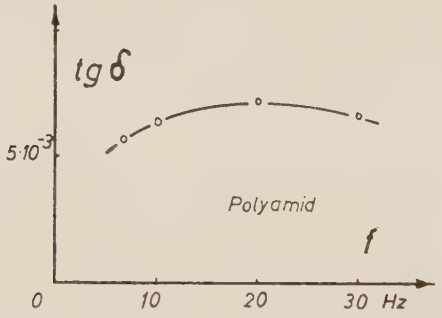

Abb. 19. Mechanischer Verlustfaktor von verstrecktem Polyamid in Abhängigkeit von der Frequenz. (Diese Werte entsprechen etwa den mechanisch gemessenen)

Die berechneten Verlustfaktoren sind in Abb. 19 in Abhängigkeit von der Frequenz dargestellt[17]).

[16]) Der Bereich der Frequenz nach oben hin war vorläufig begrenzt, da das System Probe-Klammer-Zugdraht in Eigenschwingungen geriet, die Konvektionsscheiben im Meßzylinder zerstörte und Quecksilber aus der Dichtung mitriß.

[17]) Auch diese Versuche sollen in Abhängigkeit von Frequenz, Amplitude und Vorspannung später weitergeführt werden.

7. Plastische bzw. plastisch-elastische Deformation, Kaltverstreckung

Im Gegensatz zu der oben beschriebenen viskoelastischen Verformung kriecht nach einer plastischen Deformation, z. B. nach einer Kaltverstreckung, das Material nicht

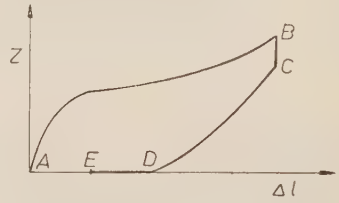

Abb. 20. Zugdehnungsdiagramm der Kaltverstreckung (Prinzip)

wieder auf seine Ausgangslänge zurück, sondern verbleibt auf einer größeren Länge, die von der während der Dehnung erreichten um einen mehr oder weniger hohen elastischen Anteil verschieden ist (Abb. 20). Die erreichte Verlängerung kann beträchtliche Werte annehmen, von größenordnungsmäßig 10% der Ausgangslänge bei Metallen bis zu einigen hundert Prozent bei verschiedenen Hochpolymeren.

7.1 Metalle

Abb. 21 zeigt den zeitlichen Verlauf von Zugkraft und Wärmestrom während der Deformation eines Drahtes aus weichgeglüh-

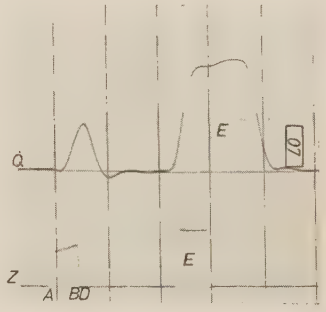

Abb. 21. Verformung eines Weicheisendrahtes

tem *Eisen* von 8 cm Länge und 0,16 mm Durchmesser.

Die Verlängerungsgeschwindigkeit betrug hierbei $6 \cdot 10^{-2}$ cm/sec, die maximale Verlängerung der Probe bis zum Bruch 0,9 cm (rel. Dehnung 11%).

zylinder, indem im Meßzylinder ein Eisendraht bifilar (wegen der günstigeren Möglichkeit des elektrischen Anschlusses) eingespannt wurde, der sowohl elektrisch geheizt als auch mechanisch verformt werden konnte. Das Ergebnis dieser Überprüfung bestätigte, daß innerhalb der Fehlergrenzen der zur Strommessung verwen-

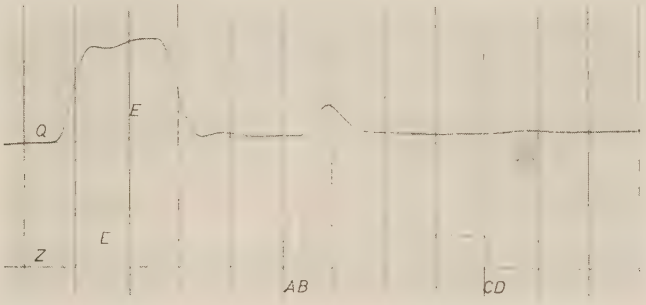

Abb. 22. Verformung eines Zinndrahtes

Die Auswertung der Flächen ergab eine Wärmeerzeugung von 11,2 mcal, während zur Verformung 14,4 mcal mechanischer Arbeit erforderlich waren. Es wurden somit 80% der mechanischen Arbeit als Wärme dissipiert.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches wurde nicht bis zum Bruch der Probe verstreckt. Auch hier betrug die Wärmedissipation 80% der mechanischen Energie. Nach der Verstreckung wurde die Probe einige Male zum Nachweis des thermoelastischen Effekts be- und entlastet.

Ein weiterer Versuch diente zugleich zur Überprüfung der Symmetrie zwischen Meß- und Vergleichs-

deten Instrumente (Multavi 5) die geforderte Symmetrie zwischen beiden Systemen besteht. Auch hier wurde 80% der mechanischen Energie, d. h. derselbe Anteil, als Wärme dissipiert.

Abb. 22 zeigt die Registrierung der Wärmetönung während der Verformung eines *Zinn*drahtes von ca. 10 cm Länge und 0,83 mm Durchmesser mit 0,085 cm/sec Verlängerungsgeschwindigkeit. Die dissipierte Wärme betrug hierbei 97% der mechanischen Energie. Auffallend ist die starke Relaxation der Zugkraft nach der Verstreckung, deren

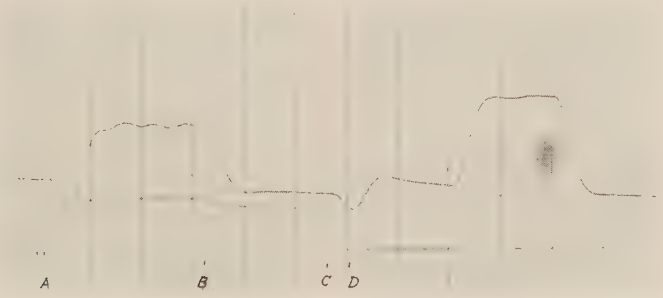

Abb. 23. Kaltverstreckung von Polyamid (v = 0,10 cm pro Sekunde)

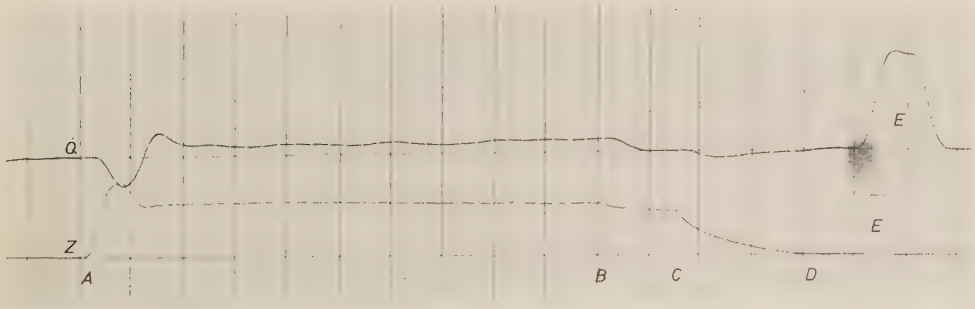

Abb. 24. Kaltverstreckung von Polyamid (v = 0,032 cm pro Sekunde)

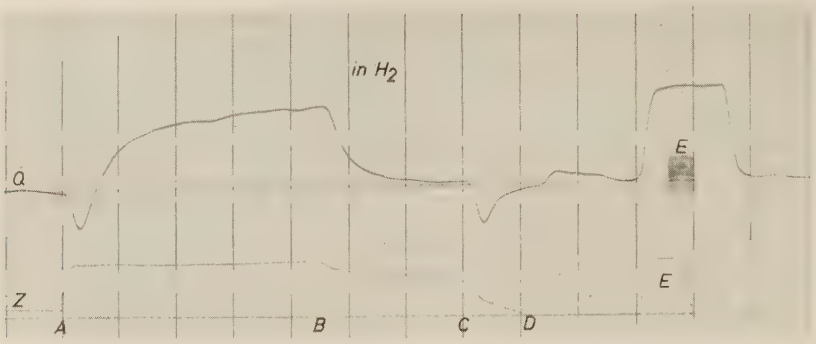

Abb. 25. Kaltverformung von Polyamid (v = 0,09 cm pro Sekunde) mit Wasserstoff als Kalorimeterfüllgas

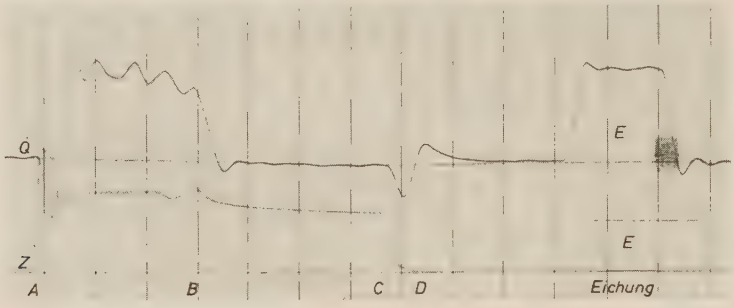

Abb. 26. Kaltverstreckung von Polyamid (v = 0,09 cm pro Sekunde)

Beitrag zur Energiebilanz allerdings nicht berücksichtigt wurde, so daß der Wert für die reine Verstreckung etwas niedriger liegen dürfte. Für genauere Betrachtungen wäre außerdem noch eine Abtrennung des – hier sehr kleinen – thermoelastischen Effektes erforderlich.

7.2 Hochpolymere

Die *Kaltverstreckung Hochpolymerer* kann wegen der größeren Dehnbarkeit hinsichtlich des zeitlichen Ablaufes derart geführt werden, daß die Zeit zur Einstellung eines stationären mechanischen und thermischen Vorganges ausreicht. Dadurch ist es möglich, experimentell *Anlauf- und Relaxationserscheinungen*, die dem eigentlichen Verstrekkungsvorgang überlagert sind, *abzutrennen*. Dies ist für die Aufstellung einer *Energiebilanz* beim Übergang des unverstreckten in verstrecktes Material *wesentlich*.

Abb. 23–26 sind Beispiele von Registrierkurven der Kaltverstreckung von *Polyamid*bändern.

Die Probendimensionen betrugen

4,0 cm × 1,0 cm × 0,005 cm.

Nach einem Anlauf stellt sich eine praktisch konstante Zugkraft ein, der ein ebenso konstanter Wärmestrom entspricht (die „Wellungen" werden später diskutiert).

In diesem „stationären" Zustand läßt sich aus dem Verhältnis des Wärmestromes zur

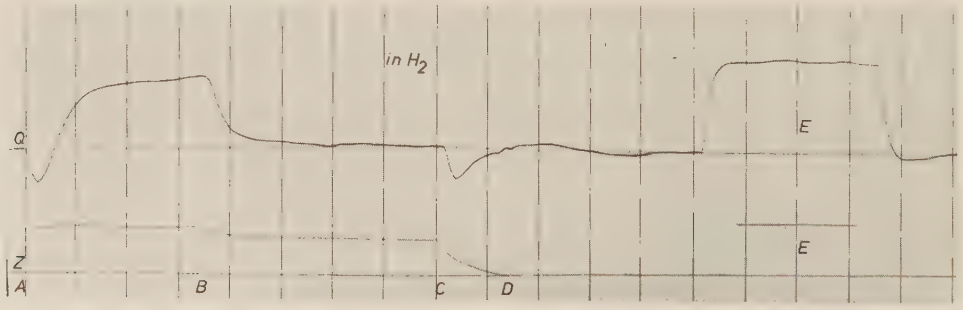

Abb. 27. Kaltverstreckung von Polyäthylen (v = 0,09 cm pro Sekunde) (Wasserstoff)

mechanischen Leistung abschätzen, welcher Bruchteil an mechanischer Leistung bei Verstreckung irreversibel dissipiert wird. Die Zahlen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Kaltverstreckung von Hochpolymeren

Material und Querschnitt cm · cm	l_0 cm	v cm/sec	Z_k kp	N mcal/sec	$-\dot{Q}$ mcal/sec	$-\dot{Q}/N$ %
Polyamid						
1,0 · 0,005	4,0	0,10	0,98	2,28	1,25	55
1,0 · 0,005	4,0	0,078	1,02	1,86	0,93	50
1,0 · 0,005	4,0	0,032	0,95	0,72	0,18	25
1,0 · 0,005	4,0	0,22	0,84	4,30	2,94	68
1,0 · 0,005	4,0	0,11	0,74	1,92	1,07	56
0,6 · 0,005	4,0	0,12	0,91	2,55	1,54	60
1,0 · 0,005	2,0	0,12	1,14	3,20	1,65	52
1,0 · 0,005	3,6	0,12	1,12	3,13	1,94	62
1,0 · 0,005	3,0	0,12	1,07	3,00	1,87	62
1,0 (in H_2)	5,0	0,09	1,87	3,95	2,40	61
1,0 (in H_2)	5,0	0,09	1,58	3,22	1,78	56
Polyäthylen						
1,2 · 0,005	3,0	0,12	0,51	1,43	1,28	89
1,1 · 0,01 in H_2	4,2	0,09	0,97	2,06	1,58	76
1,1 · 0,01	4,2	0,09	0,80	1,68	1,47	87
1,1 · 0,01 in H_2	4,2	0,09	0,92	1,94	1,48	76
1,1 · 0,01	4,2	0,09	0,83	1,76	1,31	74
Terylen*) (Garn)	8,2	0,09	1,00	2,04	1,14	56
Polyvinyl-chlorid	7,0	0,014	1,03	0,33	0,16	49
0,8 · 0,003		0,034	0,95	0,75	0,59	79
		0,034	1,15	0,92	0,76	83
	7,0	0,034	0,95	0,75	0,53	70
		0,034	1,05	0,83	0,49	59

l_0 = Anfangslänge
v = Dehnungsgeschwindigkeit
Z_k = stationäre Kraft
N = mechanische Leistung im stationären Verformungszustand
$-\dot{Q}$ = Wärmestrom von Probe zur Wärme
$-\dot{Q}/N$ = Verhältnis Wärmestrom zu mech. Leistung

*) Terephthalsäureglycolester.

Als weiteres hochpolymeres Material wurde *Polyäthylen* in Bandform untersucht (Beispiel: Abb. 28). Das Zugdehnungsdiagramm weist hier – anders als bei Polyamid – kein (oder nur ein schwach ausgeprägtes) Zugkraftmaximum vor Erreichen des „stationären" Zustandes auf; auch fehlen in der Wärmestromregistrierung die periodischen Schwankungen, wie sie zuweilen beim Polyamid auftreten.

Abb. 28 zeigt die Registrierung für *Terylen*, das als Garn (16 Fäden von je 0,1 mm Durchmesser) vorlag. Zugdehnungsverhalten und Energiebilanz sind ähnlich wie beim Polyamid, doch sind hier Schwankungen des Wärmestromes im stationären Bereich nicht erkennbar (s. S. 111).

Da die entscheidenden Untersuchungen zur Aufstellung der „Theorie der heißen Fließzone" an Polyvinylchlorid vorgenommen wurden (3, 5), schien eine kalorimetrische Vermessung dieses Materials besonders wesentlich. Zudem ist das Polyvinylchlorid eine der wenigen kaltverstreckbaren Substanzen, die keine merkbare Kristallisation zeigen.

Jedoch lassen sich *Polyvinylchlorid*-Proben bei Zimmertemperatur (20° C) nicht ohne Bruch mit der erforderlichen Geschwindigkeit verstrecken. Erst oberhalb 40° C ist dies möglich. Andererseits gestattet vorläufig das Gerät aus Stabilitätsgründen nicht, daß die Untersuchungstemperatur höher als 5—8° C über der Raumtemperatur liegt.

Um wenigstens einige Kurven an dieser „Modellsubstanz" zu gewinnen, wurde die Temperatur des Meßraumes während der Meßzeit (2 Tage) auf 35° C erhöht, so daß Messungen bei 40° C durchgeführt werden konnten. Abb. 29 und Abb. 30 zeigen die Registrierstreifen.

Eine starke Nullpunktswanderung ließ sich trotz längerer Temperierdauer (4—8 Stunden) nicht vermeiden, doch sind auch diese Kurven auswertbar.

Da die Resultate, insbesondere hinsichtlich der Energiebilanz, den an den anderen untersuchten Substanzen erhaltenen entsprechen, wurde auf eine Weiterführung derartig aufwendiger Versuche bei höherer als Zimmer-

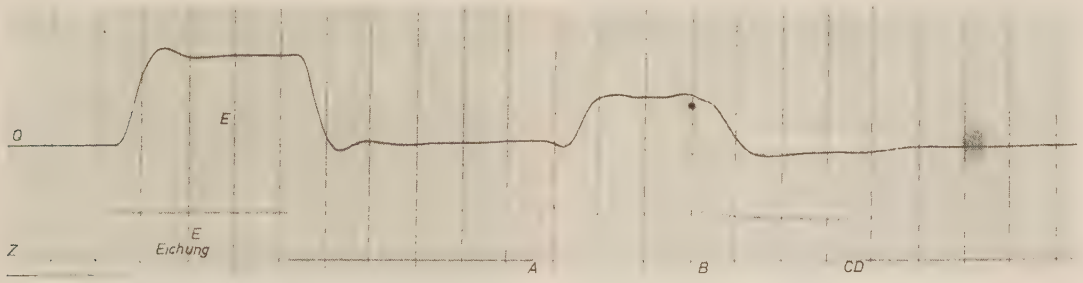

Abb. 28. Kaltverstreckung von Terylen-Garn (v = 0,087 cm pro Sekunde)

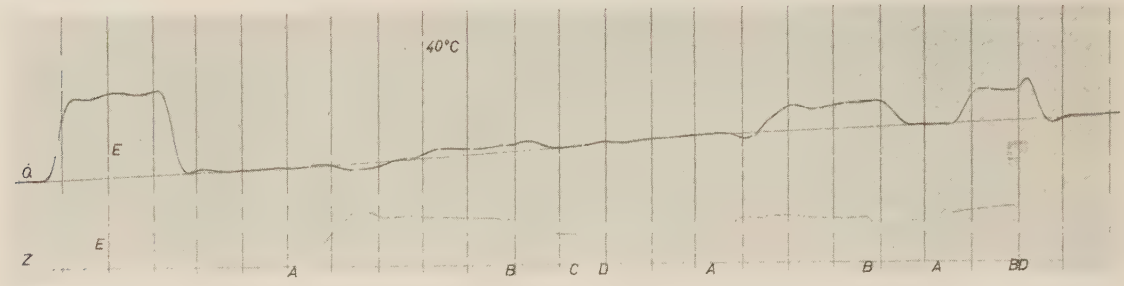

Abb. 29. Kaltverstreckung von Polyvinylchlorid ($v_1 = 0{,}014$ cm pro Sekunde, $v_2 = v_3 = 0{,}034$ cm pro Sekunde). Verstreckung bei 40° C

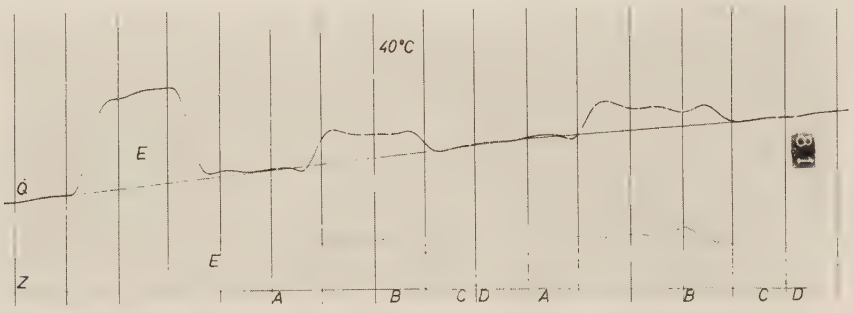

Abb. 30. Kaltverstreckung von Polyvinylchlorid ($v = 0{,}034$ cm pro Sekunde, Verstreckung bei 40° C)

temperatur zunächst verzichtet. Das Verhalten ist völlig dem des Polyamids analog, womit erneut bestätigt wird, daß die Energieumsetzung und damit das Phänomen der Fließzonenausbildung nicht maßgebend von der Kristallinität der Substanz abhängt.

Tab. 3 gibt die Auswertung der gesamten – hier nur teilweise reproduzierten – Registrierungen von Kaltverstreckungen wieder: Ausgangslänge l_0 und Probenquerschnitt, Verlängerungsgeschwindigkeit v, Zugkraft im Konstanzbereich Z_k, mechanische Leistung N und Wärmestrom (pro Sekunde entstehende Wärme) — $\dot{Q}$ im Konstanzbereich von Z sind aufgeführt. Das Verhältnis von Wärmestrom zu mechanischer Arbeit $-\dot{Q}/N$ gibt den Prozentteil der mechanischen Arbeit an, der irreversibel dissipiert wird. Die *Differenz gegen 100% muß als Erhöhung der Inneren Energie* nach der Verstreckung in der Probe enthalten sein (bis auf $P\,\Delta V$).

8. Diskussion der Ergebnisse

Die Meßergebnisse zeigen, daß mechanische Deformationen fast immer von Wärmetönungen begleitet werden, von reversiblen und von irreversiblen.

Die auftretenden Wärmen können dabei auch für die reversiblen Effekte bei rein energieelastischem Verhalten, z. B. für Stahl, den Betrag der aufgewendeten mechanischen Energie nicht nur erreichen, sondern sogar übersteigen[18]).

Wenn jedoch, wie es bei den Hochpolymeren der Fall ist, die elastischen und viskosen Kenngrößen eine starke Temperaturabhängigkeit besitzen (Änderungen um Zehnerpotenzen in relativ engen Temperaturintervallen, besonders in der Nähe von Umwandlungsgebieten), dann sind beträchtliche Rückwirkungen auf den Verformungsablauf zu erwarten, vor allem, da außerdem die Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärme gerechnet pro Volumeneinheit niedrig liegen.

Auch die Wärmeleitbedingungen, z. B. Verstreckung in Luft oder unter Wasser, die Form und die Größe der Proben sind von Einfluß[19]).

Eine Diskussion der mechanischen Deformation ist also streng genommen nur unter

[18]) Z. B. muß im Fall der reversiblen Beanspruchung eines Stahldrahtes (Abb. 3) eine Wärmemenge von 7,3 mcal für das Drahtgewicht von 50 mg zugeführt werden, wenn die Verformung isotherm ablaufen soll, während die mechanische Arbeit nur der Größe von 2,13 mcal entspricht.

[19]) So dürfte die verschieden gute Verformbarkeit von Borsten unterschiedlicher Dicke mindestens zum Teil ebenfalls mit diesen Tatsachen zusammenhängen. (Dünne Borsten meist leicht verstreckbar, dickere schwer und sehr dicke kaum ohne Bruch.)

Berücksichtigung der Wärmeeffekte möglich (11).

Die gleichzeitige Beobachtung der Größe der mechanischen Verformungsarbeit und der Wärmetönung läßt die Aufstellung von *Energiebilanzen* der Deformation zu. Eine Berücksichtigung der zeitlichen Verzögerung des Wärmeausgleichs, die nach Abzug der durch die Meßanordnung bedingten Verzögerungen und Verzerrungen übrig bleibt, läßt darüber hinaus eine *zeitliche Zuordnung der Wärmeerzeugung* zur Phase der Deformation zu[20]).

Viele Einzelheiten sind schon in den Kapiteln 5 bis 7 in unmittelbarem Anschluß an die Präsentierung der Versuchsergebnisse besprochen worden. Einiges aber muß hier noch nachgetragen werden.

8.1 Energie- und Entropie-Elastizität

Die Beziehung

$$dQ = \beta T l \, dZ \qquad [2]$$

zwischen thermischer Ausdehnung, Zugkraft und Wärme gilt für infinitesimale Änderungen. Sowohl der Ausdehnungskoeffizient β als auch die in der Formel enthaltene Länge l der Probe sind im allgemeinen Funktionen der Zugkraft. Die Gesamtwärme bei einer Dehnung durch einen Kraftanstieg bis zum Werte Z ist damit durch Integration von Gl. [2] gegeben:

$$Q = T \int_0^z \beta(Z) l(Z) \, dZ. \qquad [4]$$

Ungedehnter Kautschuk zeigt noch positive Wärmeausdehnung, mit steigender Verstreckung geht der Ausdehnungskoeffizient in negative Werte über. Die Auswertung der Kautschukmessungen und der Vergleich mit der thermischen Ausdehnung hat also auf Grund der Beziehung [4] zu erfolgen[21]).

Man unterscheidet bekanntlich Energie- und Entropie-Elastizität.

Energieelastische Rückstellkräfte sind solche, die auf Grund der Wechselwirkungskräfte zwischen den Bausteinen auftreten, entropieelastische Rückstellkräfte entstehen durch Änderung der Anordnung der Bausteine. Wenn bei einer Deformation lediglich die Anordnung im Sinne einer besseren Ordnung, geringeren Entropie verändert, ohne daß dabei Änderungen in den mittleren Abständen und damit in den Wechselwirkungen und der thermischen Bewegung resultieren (keine Änderung der Inneren Energie), so pflegt man dies als Entropieelastizität (im engeren Sinne) zu bezeichnen. Der ideale Fall der Entropieelastizität ist nur im Druckvolumen-Verhalten des idealen Gases verifizierbar. Auch für idealen Gummi wird Unabhängigkeit der Inneren Energie von der Verformung verlangt, eine Forderung, die nur in erster Näherung durch ein Material erfüllbar ist.

Ebensowenig verifizierbar ist der Fall der reinen Energieelastizität. Nur Substanzen mit dem Ausdehnungskoeffizienten Null, z. B. Invar, verhalten sich rein energieelastisch. Trotzdem pflegt man bei allen Festkörpern mit positivem Ausdehnungskoeffizienten von Energieelastizität zu sprechen, d. h. auch dann, wenn diese Körper bei Belastung Abkühlungseffekte zeigen.

Das Auftreten von Wärmeeffekten, Abkühlung wie Erwärmung, bedeutet aber stets, daß Entropieänderungen stattfinden. Die Entropieänderungen bei sich abkühlenden Substanzen, z. B. bei den Metallen und beim Polystyrol, bestehen in einer Entropievergrößerung. Für sich allein würden sie also keine Auswirkung in Richtung eines Rückgängigmachens der Verformung zur Folge haben. Mit anderen Worten: Der rein energieelastische Modul wird bei isothermer Führung des Verformungsprozesses durch den zwangsläufig verkoppelten Entropieprozeß ein wenig *verringert.*

Man muß sich darüber klar sein, daß Energie- und Entropie-Elastizität in vollkommen gleicher Weise ebensowenig voneinander unabhängig sind wie Energie- und Entropieänderungen infolge ihres Zusammenhanges über die Freie Energie überhaupt, z. B. bei Mischung von zwei Substanzen: Jede Verformung hat im allgemeinen sowohl eine Änderung der Inneren Energie als eine solche der Entropie zur Folge. Überwiegen die Rückstellkräfte aus den Entropieänderungen, so sei das Material als (bevorzugt) entropieelastisch bezeichnet. An den Wärmemessungen bei der Verformung ist dies daran zu erkennen, daß mit Belastung eine Erwärmung und mit Entlastung eine Abkühlung eintritt.

So mußten wir demgemäß feststellen (s. S. 99), daß sich die Polyamide in unorientiertem Zustand in diesem Sinne (bevorzugt) energieelastisch verhalten, während sie nach der Verstreckung (bevorzugt) entropieelastisch sind.

8.2 Dehnungs-Kristallisation

Im Falle idealer Gummielastizität sollte sich die gesamte aufgewendete mechanische Arbeit, und nur genau diese, als Wärme im Kalorimeter wiederfinden

$$A = -Q = -T \Delta S. \qquad [5]$$

[20]) Leider gestattet die bisherige Apparatur noch nicht eine Variation der Meßtemperatur im *breiteren* Bereich. Aus der Änderung von Zugdehnungsdiagramm und Wärmeeffekten mit der Verstreckungstemperatur sind jedoch sicher über die jetzigen Folgerungen hinaus weitere wesentliche Einblicke zu erwarten.

[21]) Man kann prinzipiell die thermodynamische Gl. [2] bei stufenweiser Erhöhung der Zugspannung und Messung der zugehörigen Wärmeeffekte verwenden, um den Ausdehnungskoeffizienten einer Kautschukprobe als Funktion der Verlängerung zu berechnen.

Tatsächlich zeigen die hier wiedergegebenen Messungen an einem technischen Kautschukband, daß bei dem gewählten Verformungsgrad auf 350% der Ausgangslänge die Wärmeproduktion sogar größer als die mechanisch geleistete Arbeit ist. Dies hängt mit der bekannten, aber bisher hier noch nicht diskutierten Erscheinung zusammen, daß gedehnter Kautschuk zu kristallisieren vermag. Die Innere Energie nimmt hierbei ab.

Die Erniedrigung der Inneren Energie betrug bei der Messung (s. Tab. 1) 352 — 261 = 91 mcal. Bei der Entlastung wurden 334 — 239 = 95 mcal wieder aufgenommen, so daß das Material nach dem Dehnungsversuch im Rahmen der Meßgenauigkeit wieder in den Ausgangszustand zurückgekehrt ist.

Kennt man die Kristallisationswärme des betreffenden Kautschuks, so läßt sich aus dem Wert 91 mcal und der Masse der Probe der prozentuale Anteil an kristallisierten Bereichen ermitteln[21a]).

Nach Messungen von *Hock* (13) liegt die Kristallisationswärme bei etwa 10 cal/g. Mit $\Delta U = 0{,}1$ cal und dem Probegewicht von $m = 1$ g bedeutet dies einen kristallinen Anteil von größenordnungsmäßig nur 1%. Diese Aussage stimmt mit der Feststellung *Hocks* überein, daß bei vulkanisiertem Kautschuk erst oberhalb 250% Dehnung Kristallisation einsetzt. Bei unvulkanisiertem Naturkautschuk dagegen wäre schon bei 50 bis 75% Dehnungen eine merkliche Kristallisation zu erwarten gewesen.

Besonders deutlich *wirkt sich die Verzögerung* in der Ausbildung der Kristallisation in Hochpolymeren auf das Zugdehnungsverhalten *aus*. Im Vergleich zu den anderen untersuchten Fällen gleichdicker Proben von etwa ebenso schlechter Wärmeleitfähigkeit erfolgt die Einstellung des Endzustandes der Probe stark verzögert. So waren Registrierzeiten von 30 min und länger erforderlich, um das völlige Abklingen des Wärmestromes aus den Proben zu erfassen. Erst im Laufe dieser Zeit erfolgt die Umordnung der im ersten Augenblick noch im wesentlichen statistisch orientierten Ketten zu kristallinen Bereichen und damit eine dauernde Wärmeabgabe.

Die bekannten komplizierten Hystereseerscheinungen bei der Dehnung von Kautschuk dürften zu einem wesentlichen Anteil durch derartige Einstelleffekte mit thermischen Wirkungen zu erklären sein. Systematische Untersuchungen sind geplant.

8.3 Zeitliche Zuordnung und Energiebilanz bei viskoelastischen Deformationen

Bei viskoelastischen Deformationen ist eine quantitative Zuordnung der registrierten Wärmebeträge zu den einzelnen Abschnitten der Verformung (Dehnung, Relaxation, Entlastung, Retardation) nicht ohne weiteres durchführbar. Dies hat zweierlei Gründe: Einmal verläuft die viskoelastische Deformation *teilweise* irreversibel, so daß die oben angeführten einfachen thermodynamischen Zusammenhänge [2], [4] ihre Gültigkeit verlieren; zum anderen wird die zeitliche Zuordnung erschwert, da der Wärmeabfluß aus der Probe nicht momentan erfolgt und sich auch die endliche Einstellzeit der Apparatur in gleicher Richtung auswirkt.

Daher wurde bei Versuchen zunächst von einer quantitativen Diskussion der Einzelphasen des Verformungsablaufs abgesehen, jedoch besteht weiterhin die Möglichkeit einer *qualitativen Zuordnung* der registrierten Wärmeströme zur Verformung. Das sei an einem Beispiel besprochen.

Die Polyisobutylenprobe (Abb. 14) wurde im ersten Dehnungszyklus von *A* bis *B* mit konstanter Geschwindigkeit verlängert. Die Wärmestromregistrierung zeigt anfänglich eine Abkühlung, von der bei Berücksichtigung des thermoelastischen Effektes des Zugdrahtes noch ein Rest übrig bleibt, der also offenbar noch einem geringen Überwiegen der energieelastischen Mechanismen im vor dem Versuch länger gelagerten Polyisobutylen in der Anfangsphase der Verformung zuzuordnen ist, etwa dem Aufreißen von Kristallitkeimen.

Bei der Weiterdehnung wechselt der Wärmestrom sein Vorzeichen. Der Zeitpunkt maximaler Erwärmung fällt – bei Berücksichtigung der Einstellzeit der Apparatur – mit dem Zeitpunkt größter mechanischer Leistung am Ende des Dehnungsvorganges zusammen.

Von *B* bis *C* erniedrigt sich die Zugkraft bei konstant gehaltener Länge durch Relaxation; in der Wärmestromkurve ist in diesem Zeitabschnitt eine gegen Null abnehmende Wärmeabgabe zu erkennen. Hier ist nun nicht ohne weitere Annahmen entscheidbar, welche Anteile noch einer verzögert abfließenden Dehnungswärme aus der bis *B* erfolgten Verformung und *welche eventuell einer Energiedissipation während der Relaxation entsprechen*. Eine Berechnung der Relaxationswärme ist nicht möglich, da eine gleichzeitige Änderung der Inneren Energie denkbar ist.

Das gleiche gilt für die Entlastung und Retardation (*CD* und *DA*), bei der sich im gewählten Beispiel die thermischen Effekte fast kompensieren. Bei Berücksichtigung des Zugdrahteffektes bleibt allerdings eine Abkühlung übrig: Das Material verhält sich also überwiegend entropieelastisch.

Die mechanische Entlastungskurve unterscheidet sich im übrigen stark von der Dehnungskurve, und zwar sowohl im Verlauf[22]), als auch darin, daß die Verkürzung der Probe während der Entlastungszeit die Verlängerung nicht vollständig rückgängig macht.

Das Zugdehnungsdiagramm beim folgenden 2. Zyklus ist nun wesentlich geradliniger und flacher geworden: die Probe wurde also nach der ersten Dehnung kautschukähnlicher, weicher. Die Wärmeproduktion ist bei größenordnungsmäßiger Gleichheit der mechanischen Verformungsenergie (der Flächen unter dem Zugdehnungsdiagramm) unverhältnismäßig stärker; auch erscheint nun eine deutliche Abkühlung beim Entlasten.

---

[21]) Unter der Annahme, daß der Kautschuk vor der Dehnung unkristallisiert vorlag.

[22]) Hierbei muß auch noch die motorbedingte, um 35% größere Entlastungsgeschwindigkeit berücksichtigt werden.

Beim 3. Zyklus wurde die Geschwindigkeit von 0,12 cm/sec auf 0,30 cm/sec erhöht. Bei wiederum gleicher mechanischer Energie wurden die thermischen Effekte noch ausgeprägter.

Wenn sich aber Einzelheiten des Versuchsablaufs auch noch nicht exakt quantitativ trennen oder interpretieren lassen, so muß doch die Energiebilanz eines jeden Zyklus richtig wiedergegeben werden, die Werte der Gesamtwärme sind von der zeitlichen Aufzeichnung unabhängig. Der Differenzbetrag zwischen Dehnungs- und Entlastungsarbeit muß in Änderung der Inneren Energie, in Wärme oder in beides umgewandelt werden. In Tab. 4 sind die Bilanzen für die drei Zyklen zusammengestellt.

Tabelle 4
Verformung von Polyisobutylen

	A_1 mcal	A_2 mcal	Q_1 mcal	Q_2 mcal	U mcal	$\frac{\Sigma - Q}{\Sigma A}$
1. Zyklus	80	—27	—27	0	26	0,51
2. Zyklus	100	—48	—57	7	2	0,96
3. Zyklus	98	—33	—78	12	—1	1,01

Der Index 1 bedeutet Dehnung, der Index 2 Entlastung. U ist nach der folgenden Formel berechnet:

$$U = \sum_i A_i + \sum Q_i$$

Man sieht, daß nur bei der Erstdehnung ein wesentlicher Betrag der mechanischen Energie durch Veränderung des Zustandes der Probe verbraucht wurde, nämlich 26,2 mcal bzw. 0,07 cal/g. Dieses Ergebnis ist offenbar als eine Abnahme der bei der Lagerung im Laufe der Zeit eingetretenen teilweisen Kristallinität bei der Deformation zu interpretieren.

Bei den weiteren Zyklen wird jeweils die gesamte mechanische Arbeit (im Rahmen der Meßgenauigkeit) in Wärme verwandelt. Die Innere Energie des nunmehr weitgehend amorphen Materials bleibt konstant. Das Verhalten entspricht damit für die späteren Zyklen *exakt* dem des idealen Kautschuks (ohne Auftreten einer Kristallisation durch Dehnung)[23]).

8.4 Innere Energieänderung bei plastischer Verformung

8.41 Metalle

Bei plastischer Verstreckung von Stahl (Cronifer) im Anlieferungszustand werden nur etwa 80% der Verformungsenergie als Wärme dissipiert. Das heißt, es sind etwa 0,25 cal/g zur Erhöhung der Inneren Energie nach der Verstreckung im Material verbraucht worden. Diese „Verfestigungsenergien" wurden bisher nicht direkt an der Verformung, sondern aus der Differenz der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur von verformtem und unverformtem Material nachgewiesen (14).

Metalle wie Zinn, die kaum eine Verfestigung zeigen, scheinen bei Verformung nach unseren Ergebnissen tatsächlich auch praktisch die gesamte geleistete mechanische Arbeit irreversibel zu dissipieren ($\Delta U =$ 0,01 cal/g).

8.42 Hochpolymere

Die plastische Verstreckung Hochpolymerer ergibt in allen untersuchten Fällen bei Auswertung nach Gl. [1] ebenfalls eine Zunahme der Inneren Energie. Erwartet (15) oder jedenfalls leichter verständlich wäre jedoch eine Abnahme der Inneren Energie bzw. deren Konstanz.

Amorphe Hochpolymere erfahren bei der Deformation eine mittlere Ausrichtung der Ketten, doch sollte sich hierbei nach der statistischen Theorie der Gummielastizität die Innere Energie nicht verändern. Erst bei starker Dehnung sollten amorphe Hochpolymere Kristallisation zeigen können. Kristallisation aber bedeutet eine Verringerung der Inneren Energie.

Partiell kristalline Hochpolymere können neben Ausrichtung der Kristallite, die in erster Näherung wie die statistische Kettenausrichtung die Innere Energie nicht verändern sollte, sowohl eine Vergrößerung des Kristallinitätsgrades wie eine Verringerung derselben zeigen. Die Vergrößerung der Kristallinität wirkt sich wie Dehnungskristallisation aus. Die Verringerung aber würde die Zunahme der Inneren Energie gemäß der experimentellen Erfahrung verstehen lassen.

Die bisherige Meinung über die Änderung der mechanischen Eigenschaften von Hochpolymeren beim Recken und besonders bei der Kaltverstreckung ist die, daß durch die Behandlung eine Zunahme der Kristallisation bzw. mindestens eine Verbesserung des Kristallinitätsgrades eintritt[24]). Hierdurch soll die Erhöhung der Festigkeit bedingt sein.

Unmittelbare Messungen des Kristallinitätsgrades sind bekanntlich mit der *hier* erforderlichen Genauigkeit schwer durchführbar. Die röntgenographische Methode ergibt im Rahmen der Meßfehler Konstanz oder leichte Zunahme der Kristallinität, nur bei sehr langdauernder und starker Beanspru-

[23]) Dazu müßten wesentlich größere Deformationen gewählt worden sein als 150%. Bei hohen Verlängerungen zeigt gerade Polyisobutylen ausgezeichnet ausgebildete Kristallisationserscheinungen.

[24]) U. a. schreibt *H. A. Stuart* (l. c., S. 366): „Grundsätzlich ist also schon aus thermodynamischen Gründen beim Dehnen immer eine Zunahme des kristallinen Anteils zu erwarten, und zwar in einem um so stärkeren Ausmaße, je geringer der kristalline Anteil im Ausgangszustand ist."

chung in der Kugelmühle ist für Zellulose eine Amorphisierung festgestellt worden (16).

So bleibt im allgemeinen für kristalline und amorphe Hochpolymere ein offensichtlicher Widerspruch zur bisherigen Vorstellung der Veränderung bei Verstreckung und dem Ergebnis der kalorimetrischen Messung bestehen.

Eine plastische Verformung ist nun ein recht gewaltsamer Eingriff in die Struktur des Materials[25]). Das Ausgangsmaterial, selbst, wenn es nicht durch Temperung in ein Quasi-Gleichgewicht gebracht worden ist, besitzt neben etwaigen kristallinen Bezirken in den amorphen Gebieten noch immer verschiedene Nahordnungszustände. Die einzelnen Kettensegmente werden sich gegenseitig in Minimalstellungen der potentiellen Energie lagern (Dipol-Dipol-Absättigung usw.). Diese Nahordnung wird nun offensichtlich in erster Linie bei einer plastischen Deformation unter Erhöhung der Inneren Energie abgebaut. Die übliche Methode der Kristallinitätsbestimmung mit Hilfe von Röntgeninterferenzen zeigt daher kaum einen Effekt. Jedoch sprechen andere Methoden an, die Veränderung des dielektrischen Relaxationsspektrums (17), vor allem aber die Beeinflussung des Ultrarot-Spektrums (18), und es ergeben sich unter Umständen auch hier einander widersprechende Aussagen über die Veränderung der Kristallinität[26]).

Deutlich zeigt sich, wie die gleichzeitige Anwendung der verschiedenen Untersuchungsmethoden auf dasselbe Material und gleiche Verformungsvorgänge wesentlich mehr Einzelheiten zu liefern imstande ist.

Um aus den kalorimetrischen Untersuchungen noch weitere Folgerungen zu gewinnen, wäre es wichtig, *neben* der Veränderung der *Inneren Energie* aus gemessener Wärme und mechanischer Arbeit *auch* die *Entropieänderung* zu kennen; es wäre wichtig, die gemessene Wärme in reversiblen und irreversiblen Anteil aufspalten zu können.

Eine Möglichkeit hierfür besteht darin, daß die reversible und irreversible Wärmeproduktion in verschiedener Weise von der Verformungsgeschwindigkeit abhängt. Abb. 31 zeigt, wie mit Verringerung der Verstrekkungsgeschwindigkeit sich der Bruchteil der mechanischen Arbeit verändert, der in Änderung der Inneren Energie übergeht.

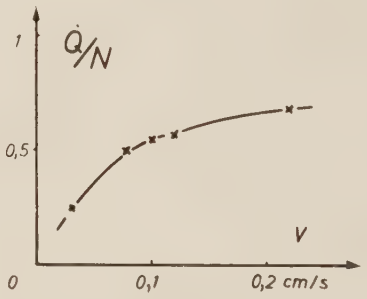

Abb. 31. Verhältnis von Wärmestrom zu mechanischer Leistung für Polyamid als Funktion der Geschwindigkeit

Leider ist die Zerlegung nicht eindeutig möglich. Zwar wird in guter Näherung die irreversible Wärme proportional $\Delta l \cdot \Delta l$ erfolgen, solange keine Fließzone entsteht. Die gesamte Änderung von ΔU muß aber nicht unabhängig von der Verformungsgeschwindigkeit sein.

Eine wirksame Ergänzung der kalorimetrischen Untersuchungen der Verstreckungswärmen dürften Messungen der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur, vergleichend zwischen verstreckten und unverstreckten Proben, darstellen.

Frühere vorläufige Versuche ergaben sowohl am Polystyrol wie am Polyvinylchlorid in der Nähe der Erweichungstemperatur beim Aufheizen verstreckter Proben eine auffällige Wärmeabsorption (5). Die Proben konnten dabei frei schrumpfen. Bei einer Verstreckung müßte der gleiche Wärmebetrag zusätzlich abgegeben werden; denn er rührt her von der Entropieerniedrigung durch die statistische Ausrichtung der Ketten. Trotz der zusätzlichen Entropiewärme beim Verstrecken neben der Reibungswärme bleibt die Summe der Wärmen niedriger als die mechanische Arbeit, und man sollte erwarten, daß aus den spezifischen Wärmekurven sich diese Erniedrigung der Inneren Energie errechnen läßt (19).

Die einzige Möglichkeit zur Deutung dieser Diskrepanz besteht darin, daß während der Kaltverstreckung im Material eine Zustandsänderung abläuft, die zwar mit einer Verringerung der Entropie, gleichzeitig aber mit einer Erhöhung der Inneren Energie ver-

[22]) Den starken Eingriff durch die plastische Verformung in die Struktur des Materials zeigt deutlich auch das Auftreten von elektrischen Aufladungen, das auf Kettenzerreißen, Radikalbildung, Abstreifen von Protonen hinweist.

[26]) Eine Abnahme der Kristallinität (= Zunahme der Inneren Energie) durch Kaltverstreckung wurde auf Grund von Infrarot-Messungen gefunden. Bei Warmverformung bleibt der Kristallinitätsgrad konstant oder nimmt sogar etwas zu.

bunden ist. Bei den Messungen der spezifischen Wärme läuft dann entweder während dieser Messungen oder auch in der Zeit der Lagerung der Probe bis zu dieser Messung eine weitere Zustandsänderung ab, bei der die Innere Energie durch gewisses „Ausheilen" zwischenmolekularer Bindungen wieder erniedrigt wird.

Tatsächlich ist bekannt, daß kaltverformtes Material *vor* der technischen *Anwendung* einer *Stabilisierungsbehandlung* unterworfen wird, die z. B. in einer Temperung unter Spannung mit oder ohne gleichzeitige Quellung besteht. Es ist ferner bekannt, daß sehr stark verstreckte und dünne Fasern aus Polystyrol unmittelbar nach der Warmverstreckung eine Bruchdehnung von einigen Prozent zeigen, daß diese Bruchdehnung aber in einem Zeitraum von einigen Wochen wieder auf einen Wert von weniger als $^1/_2$% absinkt. Auch hier findet eine Umlagerung in kleinsten Bereichen statt, die mit einer entsprechenden schwer erfaßbaren Änderung der Inneren Energie verbunden ist. Die meßtechnische Erfassung dürfte dabei im wesentlichen an dem langsamen Ablauf des Vorganges scheitern.

8.5 Temperaturerhöhungen, insbesondere Abschätzung der Fließzonentemperatur

Wie früher dargelegt, kann die Kaltverformung als gleichmäßige Verstreckung der ganzen Probe, homogen, oder als sukzessive Verstreckung über eine Fließzone, die das Verstreckte von noch nicht Verstrecktem trennt und während der Verstreckung die Probe überwandert, erfolgen. Im ersten Fall, der z. B. beim Polyäthylen vorliegt, ist die Temperaturerhöhung der Probe mittels der *Schleiermacher*-Formel aus Wärmestrom und den geometrischen Daten abschätzbar. Danach ergeben sich Übertemperaturen von 0,5 bis 1° C. Die Rückwirkung auf den Verformungsvorgang kann also nicht sehr beträchtlich sein[27]).

Anders ist es bei Polyamid und Polyvinylchlorid, sobald Fließzonen vorliegen. Frühere Messungen zeigten, daß die Fließzone beträchtlich überhöhte Temperaturen aufweist. Unmittelbare Messungen dieser Temperaturen erwiesen sich allerdings nur als qualitativ durchführbar. Die Thermoelemente ergaben bei Polyvinylchlorid in der Fließzone die sicher viel zu geringen Werte von $1^1/_2$° C Temperaturerhöhung. Eine Messung mit einem geeigneten Leuchtstoff dagegen ergab für Polyamid Übertemperaturen von immerhin 30°. Bei der Diskussion glaubte der eine von uns (*F. H. M.*), daß auch sie noch wesentlich zu klein seien und veranlaßte die Einzeichnung des gestrichelten hypothetischen Verlaufs, entgegen dem Wunsch von *P. B.* (4).

Die vorliegenden Messungen gestatten jedoch eine völlig unabhängige Abschätzung der Fließzonentemperatur, eine Abschätzung, die den maximal erreichten Wert liefern sollte, ohne daß eine Annahme darüber zu treffen ist, in welchem – eventuell breiteren (0,5–2 mm) oder extrem schmalen (50–100 Å) – Bereich die Maximaltemperatur erreicht wird. Da die Wärme bei stationärem Verstreckungsablauf nur in der Fließzone entstehen kann, trägt sie in erster Linie zur Temperaturerhöhung des Unverstreckten bei und wird erst dann durch Wärmeleitung in die Umgebung abgeführt. Werden pro Sekunde $\dot{m}$ Gramm vom unverstreckten in den vollkommen verstreckten Zustand überführt, so folgt bei einer spezifischen Wärme c für die Temperaturerhöhung

$$\Delta T = \frac{\dot{Q}}{\dot{m} c}, \qquad [6]$$

$\dot{m}$ ergibt sich durch Division der Gesamtmasse $m = l_u q_u \varrho$ (Länge, Querschnitt und Dichte der unverstreckten Probe) durch die Verstreckungsdauer $t = \frac{1}{v}(l_v - l_u)$ [v = Verstreckungsgeschwindigkeit, l_v = Länge der verstreckten Probe] zu

$$\dot{m} = \frac{m}{t} = \frac{l_u q_u \varrho \cdot v}{l_v - l_u} = \frac{1}{\gamma} q_u \varrho \cdot v \qquad [7]$$

(γ = relative Verlängerung). Damit wird aus [6]

$$\Delta T = \frac{\gamma \dot{Q}}{\varrho c \cdot q_u v}. \qquad [8]$$

Einsetzen der Versuchsdaten für Polyvinylchlorid: $\dot{Q} = 0{,}75$ mcal/sec, $q_u = 2{,}4 \cdot 10^{-2}$ cm², $v = 0{,}034$ cm/sec ergibt mit $\gamma = 2{,}2$, $\varrho = 1{,}45$ g/cm³ und $c = 0{,}23$ cal/g eine Temperaturerhöhung von $\Delta T = 59$° C.

Bei einer Versuchstemperatur von 40° C bedeutet dies eine Fließzonentemperatur von 99° C, einen Wert, der 16° höher als die Erweichungstemperatur liegt.

Zwei Bemerkungen sind hier notwendig: Statt eines Wertes c der spezifischen Wärme, der bei der Verstreckungstemperatur gilt, muß ein Mittelwert eingesetzt werden, der den Anstieg der spezifischen Wärme mit der Temperatur berücksichtigt. Insbesondere im

[27]) Immerhin ist sie merkbar und beeinflußt die Form des Zugdehnungsdiagramms durchaus (4).

Erweichungsintervall liegt für c ein Maximum vor. Hierdurch wird die Überschreitung der Erweichungstemperatur beim Versteckprozeß aufgefangen oder zumindest erschwert.

Andererseits ist bekannt (3), daß unmittelbar vor der Fließzone eine Zone starker Abkühlung infolge der reversiblen Effekte des energieelastischen Ausgangsmaterials liegt. Wenn es sich auch nur um eine Erniedrigung von einigen Grad Celsius gegenüber der Verstreckungstemperatur handelt, so ist die Temperaturerhöhung von dieser niedrigsten Temperatur an zu rechnen.

Schließlich wird mit steigender Übertemperatur der meßtechnisch nicht im Kalorimeter erfaßbare Abtransport von Wärme durch Strahlung ansteigen, so daß andererseits der tatsächliche Wärmestrom als zu niedrig gemessen betrachtet werden kann.

Wesentlich aber für die Anwendung der Formel [8] ist, daß durch das Auftreten einer Fließzone die Wärme in diesem engen Fließzonenbereich entsteht und nicht über die Gesamtlänge verteilt, wie bei der homogenen Verstreckung. Nur hierdurch wird das Verhältnis von entstehender Wärme zu abfließender Wärme so verschoben, daß die örtliche Übertemperatur erheblich wird.

Die Existenz der Fließzone aber bedeutet nur Koexistenz von Verstrecktem und Unverstrecktem während des Fließvorgangs. Ihre Schärfe des Übergangs ist unbestimmt. Für die obige Berechnung der Maximaltemperatur ist nun wesentlich, daß dies keine Rolle spielt, wenn ihre Breite nur klein bleibt im Verhältnis zu der Dicke und Länge der Probe.

Nun zeigt dieselbe Auswertung für Polyamid, daß für eine Geschwindigkeit von 0,11 cm/sec sich eine Übertemperatur von 30°, für 0,22 cm/sec eine solche von 45° C errechnet. Mit der vorangehenden Abkühlung und der Berücksichtigung der spezifischen Wärme als Temperaturfunktion kommt man auf etwa 50–60° C in der Fließzone. Das entspricht nicht dem Schmelzpunkt. Es dürfte aber bedeutsam sein, daß etwa bei diesem Wert ein Maximum der mechanischen bzw. dielektrischen Verluste ein Umwandlungsgebiet anzeigt: Oberhalb dieses Gebietes besitzt das Material zwar noch eine erhebliche Festigkeit, vor allem nach der Verstreckung, aber andererseits eine beträchtliche stufenartige Verringerung des viskoplastischen Verformungswiderstandes.

Es genügt also zur Ausbildung der Fließzone offensichtlich, daß diese Umwandlungstemperatur erreicht wird. Würde in der Fließzone der Schmelzpunkt (ca. 220° C) erreicht, so verlöre das Material seinen Zusammenhang völlig, weil ja Polyamid im geschmolzenen Zustand dünnflüssig ist. Somit scheint es, daß die seinerzeitigen Temperaturmessungen mit dem Leuchtstoff doch weitgehend den wahren Temperaturverlauf angeben, besser, als wir glaubten, so daß die punktierte Extrapolation entfallen muß.

Wir können dieses Ergebnis als Bestätigung dafür betrachten, daß bei einer Kaltverstreckung mit Fließzone in dieser jeweils die Temperatur des nächst höheren Umwandlungsintervalls erreicht wird, wobei oberhalb des Umwandlungsintervalls der Zusammenhalt des Materials noch über größere Strecken als Gummielastizität oder Viskoelastizität erhalten bleiben muß. Materialien, die in einem Schritt sofort zu dünnflüssigen Schmelzen erweichen, würden also die Ausbildung von Fließzonen nicht begünstigen.

Im übrigen wäre es bei höheren Verstreckungsgeschwindigkeiten für Substanzen wie Polyamid durchaus denkbar, daß sich auch Temperaturen höher als das mechanisch oder dielektrisch gemessene Umwandlungsintervall einstellen, wenn sie nur eben die Schmelztemperatur nicht erreichen. Die stärkere Erhitzung bei technischen Verstreckungsprozessen an Polyamiden muß also keineswegs den Aussagen bei den *hier untersuchten sehr langsamen* Verformungsvorgängen widersprechen.

In Übereinstimmung mit den hier aufgezählten Ergebnissen ist die Folgerung, daß mit steigender Ausgangstemperatur bei der Verstreckung der Wärmestrom und die mechanische Verformungsleistung absinkt, und zwar dergestalt, daß sie in der Nähe des Erweichungspunktes zwar nicht Null, aber klein und sehr geschwindigkeitsabhängig wird. So läßt sich die in gewissem Rahmen offensichtlich bestehende Möglichkeit einer Extrapolation auf Transformationsintervalle aus dem Zugdehnungsverhalten verstehen, wie es sich aus Auftragung der Konstanzspannung gegen die Verstreckungstemperatur ergibt (20)[28]).

Es verbleibt noch eine letzte Bemerkung: Ein Teil der Registrierkurven der Kaltverstreckung läßt im Bereich konstanter Zugkraft periodische Schwankungen des Wärmestromes erkennen (Abb. 26).

Es ließ sich zeigen, daß diese periodischen Schwankungen apparativ verursacht sind. Tritt eine Fließzone auf, in der die hauptsächliche Wärmeentwicklung stattfindet, so wandert diese während der Verstreckung im Meßzylinder von einer Kammer zur anderen (Abb. 1), in die zur Unterbindung der Konvektion der Zylinder durch Polyäthylen-

[28]) Bekannt als Erweichungs-Temperatur-Test.

scheiben aufgeteilt war. Der Wärmestrom schwankt deshalb, und zwar mit verschiedener Periode, je nachdem die Fließzone zufällig nach oben auf die sich bewegende Einspannklammer zu oder nach unten auf die feste zuläuft.

Beim Terylengarn (Abb. 28) dürften die Fließzonen statistisch verteilt sein, so daß sich dieser Effekt herausmittelt. Beim Polyäthylen wurden bei den hier angewendeten Verstreckungsgeschwindigkeiten keine Fließzonen beobachtet. Auch die sehr langsam verstreckte Polyamidprobe von Abb. 24 hat sich offensichtlich homogen deformiert.

Zusammenfassung

Mechanische Deformationen von Festkörpern sind von Wärmeeffekten begleitet. Die meßtechnische Erfassung dieser Deformationswärmen, die teilweise reversible, teilweise irreversible Effekte darstellen, erlaubt es, weitergehende Einblicke in die Energieumsetzung zu gewinnen.

Zur Untersuchung dieser Wärmetönungen wurde ein empfindliches Gaskalorimeter entwickelt, das die Registrierung der Wärmeströme als Funktion der Zeit erlaubt. Aus der Planimetrierung der Wärmestromkurven sowie der gleichzeitig registrierten Zugkraft-dehnungsdiagramme lassen sich die zur Aufstellung von Energiebilanzen benötigten Wärme- und Arbeitsbeträge gewinnen.

Rein elastische Deformation von Metallen, festen Hochpolymeren und gummielastischen Stoffen gibt reversible Wärmeeffekte in Übereinstimmung mit dem thermodynamischen Zusammenhang zur Wärmeausdehnung.

Bei Kautschuk ist die Dehnungskristallisation bei großen Verstreckungen quantitativ erfaßbar, Polyisobutylen läßt die Abhängigkeit der Verformung von der Vorbehandlung erkennen. Viskoelastische Substanzen zeigen bei periodischer Beanspruchung die ihrem Relaxationsverhalten entsprechenden mechanischen Verluste, plastisch-elastische Substanzen den entsprechend hohen irreversiblen Anteil bei der Verformung.

Plastische Deformation ist fast immer mit einer Erhöhung der Inneren Energie verbunden, die im Fall der Metalle mit der Verfestigungsenergie beim Verformen zusammenhängt. Im Falle der Hochpolymeren veranlaßt die festgestellte Erhöhung der Inneren Energie bei Kaltverstreckung weitere Überlegungen über die Veränderungen der Struktur des Materials während der Verformung.

Schrifttum

1) *Joule, J. P.*, Phil. Mag. **14**, 227 (1857).
2) *Joule, J. P.*, Phil. Trans. **149**, 91 (1859).
3) *Müller, F. H.* und *K. Jäckel*, Kolloid-Z. **129**, 145 (1952), sowie
4) *Müller, F. H.*, Kautschuk u. Gummi **9**, 197 (1956). – *Müller, F. H.* und *P. Brauer*, Kolloid-Z. **135**, 65 (1954).
5) *Jäckel, K.*, Kolloid-Z. **137**, 130 (1954); Dissertation Marburg 1954.
6) Z. B. *Sommerfeld, A.*, Mechanik deformierbarer Medien (Leipzig 1949).
7) *Bennewitz, K.*, Fiat Review Bd. VIII, 1, 179.
8) *Eucken, A.*, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Bd. II, 2, 826 (Leipzig 1949), sowie Handbuch der Exp.-Physik, Bd. VIII, 1, 285 (Berlin 1926), Fußnote 3.
9) *Compton, K. T.* und *Webster*, Phys. Rev. (2) **5**, 159 (1915).
10) s. l. c. (8).
11) *Müller, F. H.*, Vortrag, gehalten in Heidelberg auf der Physikertagung am 1. Okt. 1957.
12) *Müller, F. H.* und *Ad. Engelter*, Rheol. Acta **1** (1958).
13) *Hock, L.*, Abschnitt in Memmlers Hdb. der Kautschukwissenschaft (Leipzig 1930).
14) *Eder, F. X.*, Arbeitstagung Festkörperphysik II vom 8.–11. April 1954 in Dresden (Leipzig 1955).
15) *Stuart, H. A.*, Physik der Hochpolymeren 3. Bd. 366 (Berlin 1955).
16) *Hess, K., H. Kiesig* u. *H. Gundermann*, Z. physik. Chem. (B) **49**, 64 (1941).
17) *Huff, K.* und *F. H. Müller*, Veränderungen des dielektrischen Relaxationsspektrums von Hochpolymeren mit der Verstreckung. Kolloid-Z. **153**, 5 (1957).
18) *Kaiser, R.*, Kolloid-Z. **152**, 8 (1957).
19) *Malcolm, Dole* und Mitarbeiter, J. Polymer Sci. **20**, 37–56 (1956).
20) *Müller, F. H.* und *Ad. Engelter*, Kolloid-Z. **151**, 157 (1957).

Aus dem Kristallorganischen Institut der Philipps-Universität Marburg/L.

Die Kristallisation von Terylen im Kleinwinkeldiagramm

Zur Bestimmung der Keimbildungsarbeit

Von Heinrich Arnold (Würzburg))*

Mit 22 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Dezember 1957)

Einleitung

Die Theorie der Kleinwinkelinterferenzen versucht aus dem Kleinwinkeldiagramm die Statistiken von Abstand und Größe der kristallinen Bereiche zu entnehmen; diese unterliegen aber ihrerseits den Theorien der Kristallisation. Es scheint daher naheliegend, beide kombiniert anzuwenden, was in der vorliegenden Arbeit zum erstenmal versucht werden soll.

Wie sich weiter unten (§ 4) zeigen wird, ergibt sich aus der Abhängigkeit der Kleinwinkeldiagramme von der Kristallisationstemperatur der Proben die Möglichkeit, eine eindeutige Zuordnung der Komponenten der Kleinwinkelstreuung zu den Einzelheiten im

*) Würzburg, Neuner Platz 2.

Kleinwinkeldiagramm zu treffen und darüber hinaus noch – in der Kombination mit anderen Meßmethoden – Aussagen über die Keimbildungsarbeit zu machen. Gerade dies dürfte von Interesse sein, da sich hieraus die Möglichkeit ergibt, die Kinetik der Kristallisation von Hochpolymeren genauer zu untersuchen.

Für die vorliegende Untersuchung wurde Terylen gewählt, weil es 1. rein dargestellt werden kann, 2. amorphes Terylen auch bei Zimmertemperatur amorph bleibt und 3. die Kristallisation in einem günstigen Temperaturbereich beobachtet werden kann. Aus dem gleichen Grunde liegen über die Kristallisation von Terylen verschiedene andere Arbeiten vor, so daß seine Eigenschaften in dieser Beziehung weitgehend bekannt sind.

Die Theorie der Kleinwinkelinterferenzen bedarf zu ihrer mathematischen Behandlung eines Modells über den Aufbau der synthetischen Hochpolymeren, falls man nicht auf physikalische Aussagen verzichtet [Charakteristische Funktion (1)]. Hierfür wurden folgende vorgeschlagen und durchgerechnet:

Kratky und *Porod* (2) gehen bei ihrem für die Zellulose entwickelten Modell davon aus, daß sich diese aus großen ebenen Blättern zusammensetzt, die sich zu Paketen zusammenschließen. Aus den Rechnungen ergibt sich für die Kleinwinkelstreuung ein Produkt aus zwei Faktoren: Ein Faktor, der die laterale Ausdehnung des einzelnen Blattes wiedergibt und wegen seiner formalen Analogie zum Lorentzfaktor der Kristallstrukturanalyse gleichfalls so genannt wird, und ein Faktor, der die Statistik der Dicke und des Abstandes der einzelnen Blätter voneinander wiedergibt. Die Streuung der einzelnen Pakete liegt bei so kleinen Winkeln (Kleinstwinkelstreuung), daß sie nicht weiter beobachtet werden kann.

Hosemann (3) hat die Theorie des idealen Parakristalls aufgestellt, eine Verallgemeinerung der *v. Laue*schen Theorie. Hier tritt an Stelle jedes Gittervektors eine mittlere Abstandsstatistik (Koordinationsstatistik), und jeder Gitterpunkt schwankt statistisch unabhängig von seinen Nachbarn in Größe und Gestalt. Bei Untersuchungen von orientierten Präparaten synthetischer Hochpolymerer kommt er zu dem Ergebnis (4), daß ein Reflex im Kleinwinkeldiagramm durch eine mittlere Koordinationsstatistik gedeutet werden kann, falls er sich nur scharf genug aus dem Untergrund abhebt. An Modellen wurde diese Theorie lichtoptisch nachgeprüft (5). Für die Auswertung kontinuierlicher Kleinwinkelstreuung eines idealen Parakristalls hat *Hosemann* ebenfalls ein Verfahren angegeben (6), das er das Ästekriterium nennt.

Problemstellung

In der Physik der Festkörper sind häufig nur Kombinationen von physikalischen Effekten zu messen. Da das Dehnen und Schrumpfen von kristallisierten Hochpolymeren auch Änderungen im Kleinwinkeldiagramm zur Folge hat (6a) und bei der Kristallisation große Formänderungen der Proben auftreten, so ist eine Veränderung im Kleinwinkeldiagramm im vorliegenden Fall teils auf die Kristallisation, teils auf die dabei auftretende Schrumpfung zurückzuführen.

Will man die Erscheinungen der Kristallisation von denen der Formänderung trennen, so muß man verschiedene Formänderungen – im Extremfall heißt dies freies Schrumpfen und Verstrecken – mit verschieden geführter Kristallisation – der wesentliche Parameter ist hier die Kristallisationstemperatur – vergleichen. Zeigen nun die Kleinwinkeldiagramme der verstreckten Proben näherungsweise die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die geschrumpften, so kann man näherungsweise die Temperaturabhängigkeit so behandeln, als ob diese allein auf die Kristallisation zurückgeführt werden kann. Der Einfluß der Formänderung ist dann als Korrektur zu diskutieren.

Eine vergleichende Auswertung von orientierten und nichtorientierten Kleinwinkeldiagrammen stößt heute noch auf fast unüberwindbare Schwierigkeiten. Einmal liegen sie auf theoretischem Gebiet; es bedarf noch einer genaueren Untersuchung, inwieweit die den Auswerteverfahren zugrunde liegenden Näherungen übereinstimmen. Experimentell dürfte es eines sehr hohen Auflösungsvermögens der Kleinwinkelkamera bedürfen, um genau so viele Daten dem Kleinwinkeldiagramm entnehmen zu können wie im Falle eines orientierten Diagrammes. Diese Schwierigkeiten lassen sich aber umgehen, indem man nur orientierte Kleinwinkeldiagramme untersucht. Geht man von vorverstreckten Proben aus, so ergeben sich beim Kristallisieren wie auch beim Verstrecken orientierte Diagramme, die vergleichbar sind.

Da die *Kratky-Porod*sche Theorie (2) mizellarer Systeme nicht auf teilweise orientierte Präparate anwendbar ist und auch aus der chemischen Struktur

$$(—CH_2—O—CO—C_6H_4—CO—O—CH_2)_n$$

sowie der Kristallstruktur (7) sich keine besonders starken Kräfte ergeben, die große ebene Blätter aufbauen könnten, wird auf die *Kratky-Porod*sche Theorie im vorliegenden Fall nicht mehr zurückgekommen.

Einen wesentlichen Einfluß auf die Kristallisation von festen Hochpolymeren bilden die athermisch gebildeten Keime. Wie aus zahlreichen Versuchen hervorgeht, bestehen noch in der Schmelze kleine, fest miteinander verhaftete Bereiche (Embryonen) (8), die entsprechend den Theorien von *Tamman* und

Volmer (9) bei niedrigeren Temperaturen als Kristallkeime wirken. Es läßt sich nie vermeiden, daß beim Abschrecken aus der Schmelze sich solche Embryonen im amorphen Material befinden. Es ergibt sich also die Frage,

1. tritt auch bei amorphen Hochpolymeren eine Kleinwinkelstreuung auf und wie verhält sich diese?

Da im vorliegenden Falle Untersuchungen an orientierten Proben vorgenommen wurden, mußte an Hand von Vorversuchen festgestellt werden,

2. sind die Erscheinungen der Kristallisation von der äußeren Form der vorverstreckten Proben abhängig?

Die am einfachsten hierfür zu untersuchende Größe bildet die Temperaturabhängigkeit des Umwandlungspunktes zweiter Ordnung, da leicht festzustellen ist, ob bei einer bestimmten Temperatur eine Probe kristallisiert oder nicht.

Den Hauptgegenstand der Untersuchungen bildete die Frage,

3. wie hängt die Kleinwinkelstreuung von der Kristallisationstemperatur ab?

Wie sich an Hand verschiedener Experimente (10) und Theorien (11) ergibt, nimmt die mittlere Größe der kristallinen Bereiche mit der Kristallisationstemperatur zu. Wie unten gezeigt wird, hat der mittlere Abstand von kristallinem Bereich zu seinen Nachbarn eine andere Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur. Es ergibt sich daher die Möglichkeit, experimentell zu entscheiden:

4. Ist eine Komponente der Kleinwinkelstreuung auf eine Partikelstreuung (die mittlere Formeigenstreuung der kristallinen Bereiche) oder auf eine mittlere Abstandsstatistik zurückzuführen?

Die Antwort auf diese Frage ergibt zum erstenmal die Möglichkeit, verhältnismäßig unabhängig eine Auswertung der Komponenten der Kleinwinkelstreuung vorzunehmen und somit ihre Theorien auch zu überprüfen.

5. Inwieweit kann man aus dem Kleinwinkeldiagramm die Keimbildungsarbeit entnehmen?

Grundsätzlich scheint die Bestimmung der Keimbildungsarbeit möglich zu sein, da nach der Theorie der Kristallisation die Keimbildungsarbeit entscheidend in die zu bestimmende Keimzahldichte eingeht. Es gibt aber doch bestimmte Schwierigkeiten, die im einzelnen erörtert werden sollen.

In der Diskussion um die Modelle der Kleinwinkelstreuung bildet oft ein wesentliches Argument die „blättchenförmige Gestalt" der kristallinen Bereiche. Es erhebt sich in diesem Zusammenhang die Frage:

6. ist die „blättchenförmige Gestalt" von Hochpolymeren eine Kristallisationseigenschaft oder wird diese erst durch äußere Kräfte, wie man sie beim „Orientieren der Bereiche", etwa beim Walzen anwendet, erst erzeugt?

Es mag gewagt erscheinen, die an Versuchen mit Terylen gewonnenen Ergebnisse schon so verallgemeinert zu formulieren, als ob sie auf alle synthetischen kristallisierbaren Hochpolymere zuträfen. Da aber auf diesem Gebiet bisher noch wenige Erfahrungen gemacht wurden, dürften diese, in Hypothesen zusammengefaßt, Anregungen zu weiteren Untersuchungen geben.

Experimentelles

Die Kleinwinkelaufnahmen erfolgten mit Al- und Ni-gefilterter Cu-Strahlung (Cu $\varkappa\beta$ betrug 12% der Cu $\varkappa x$-Strahlung). Das Blendensystem bestand aus zwei zylindrischen Blenden (6 mm ⌀) im Abstand von 230 mm mit einer anschließenden kegelförmig gebohrten Blende zum Abfangen der Streustrahlung (Anordnung von *Kiessig* (12)]. Statt im Vakuum wurde mit einer mit H_2 gefüllten Kamera gearbeitet, da dies eine leichtere Dimensionierung des Kameragehäuses und eine leichte Überwachung gestattet. Der Abstand Präparat-Film

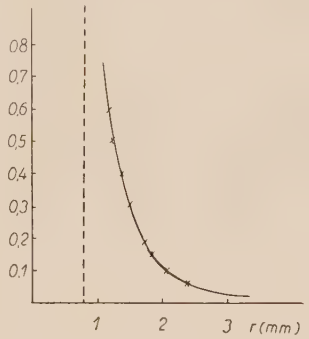

Abb. 1. Schwärzung $S = -\log^{10} J/J_0$ (J Photometerausschlag) durch Streustrahlung nach 90 Stunden

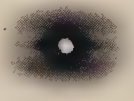

Abb. 2. Kleinwinkeldiagramm der bei 104° C geschrumpften Probe; Linien gleicher Schwärzung der Aufnahme s. Abb. 13

betrug 200 mm. Statt eines Primärstrahlfängers wurde der Film durchbohrt und der Strahl außerhalb der Kamera aufgefangen. Die Streustrahlung zeigt Abb. 1. Die Auswertung der Kleinwinkeldiagramme erfolgte an Hand der nach der Photometrierung gezeichneten Kurven gleicher Schwärzung (Abb. 2). Der Photometerspalt betrug 0,4 × 0,6 mm, wobei die breite Seite senkrecht zur Verstreckungsrichtung stand. In den gezeichneten Diagrammen liegt die Verstreckungsrichtung senkrecht.

Das Untersuchungsmaterial

Als Ausgangsmaterial diente eine vorverstreckte amorphe Terylenfolie von 0,1 mm Dicke (Abb. 3). Über die Vorbehandlung lagen keine Angaben vor. Eine Messung des Verstreckungsgrades der Folie wurde nicht vorgenommen, da die hierfür in Frage kommenden Methoden nur qualitative Aussagen liefern; die Messung der Doppelbrechung wegen der Störungen durch das innere Feld, die der inneren Spannung beim Aufschmelzen wegen innerer Umwandlungen und die der Anisotropie der röntgenographischen Reflexe wegen der Nichtlinearität der einzelnen Moleküle.

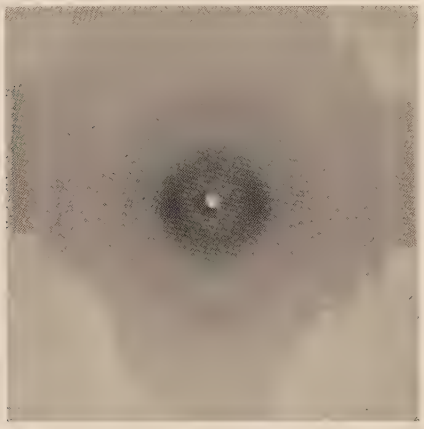

Abb. 3. Folie unbehandelt

Proben der Größe von ca. 5 × 30 mm wurden bei 20°, 50°, 100°, 138° und 193° C bei gleicher Verstrekkungsgeschwindigkeit verstreckt. Bei 50°, 90°, 104°, 136° und 194° C, soweit nichts anderes bemerkt, die lange Seite der ca. 3 × 30 mm großen Proben in Verstreckungsrichtung, konnten sie 30 min lang im Trockenschrank frei relaxieren. Stellen, die sich beim Schrumpfen so verformten, daß sie nicht mehr einigermaßen glatt gestrichen werden konnten, wurden von der Untersuchung ausgeschlossen.

Ergebnisse und Diskussion

1. Die Kleinwinkeldiagramme der amorphen Proben (Abb. 4–8)

Die Kleinwinkeldiagramme der verstreckten Proben zeigen eine starke Asymmetrie in Verstreckungsrichtung. Während die bei 20° C verstreckte Probe fast nur Streustrahlung der Blenden zeigt, nimmt die Intensität der Diagramme mit höherer Temperatur zu. Die bei 50° C geschrumpfte Probe zeigt eine größere Symmetrie als die bei der gleichen Temperatur verstreckte. Die bei 100° C verstreckte Probe stellt einen Übergang zu den Diagrammen kristallisierter Proben dar. Die Kleinwinkelaufnahme parallel zur Folienebene zeigt ein Diagramm einer kristallisierten Probe (Abb. 8), und auch im Weitwinkeldiagramm ist deutlich die Kristallisation einer Rostebene zu sehen (s. § 7).

Es zeigt sich also, daß auch amorphe Proben eine Kleinwinkelstreuung besitzen, die sich je nach der Art der Vorbehandlung än-

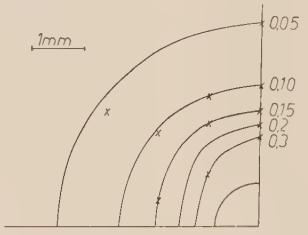

Abb. 4. Kleinwinkeldiagramm von bei 20° C verstrecktem Terylen, Richtung einer leichten Vorverstreckung senkrecht. Aufnahme senkrecht zur Folienebene

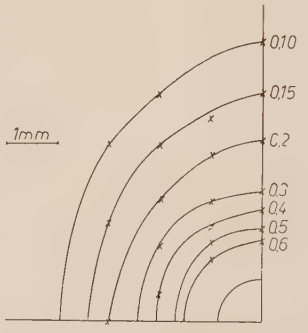

Abb. 5. Kleinwinkeldiagramm von bei 50° C verstrecktem Terylen; Richtung einer leichten Vorverstreckung senkrecht. Aufnahme senkrecht zur Folienebene

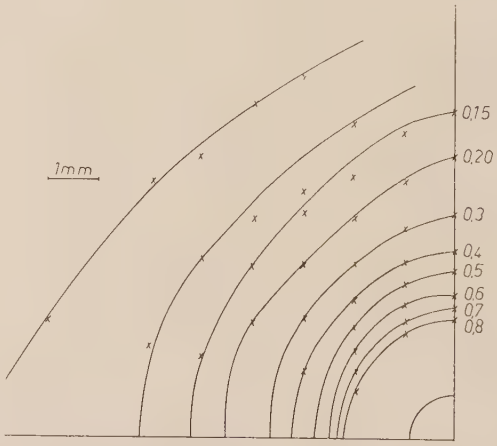

Abb. 6. Kleinwinkeldiagramm von vorverstrecktem Terylen bei 50° C geschrumpft, Aufnahme senkrecht zur Folienebene

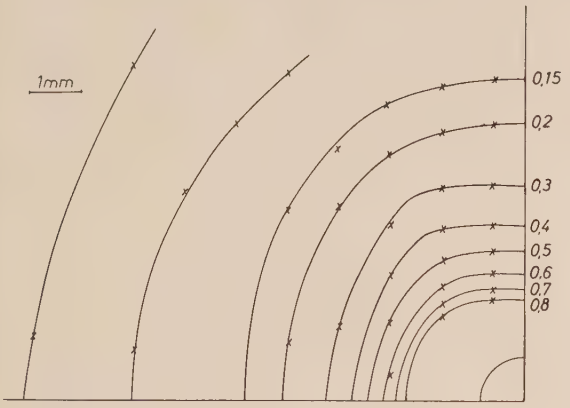

Abb. 7. Kleinwinkeldiagramm von bei 100° C verstrecktem Terylen in Richtung einer leichten Vorverstreckung. Aufnahme senkrecht zur Folienebene, vgl. Abb. 8

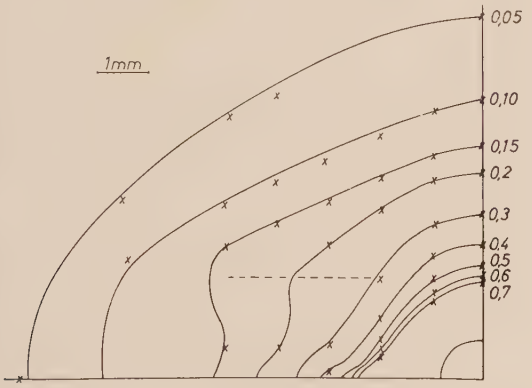

Abb. 8. Vorverstrecktes Terylen bei 100° C verstreckt, Aufnahme parallel zur Folienebene, vgl. auch Abb. 7

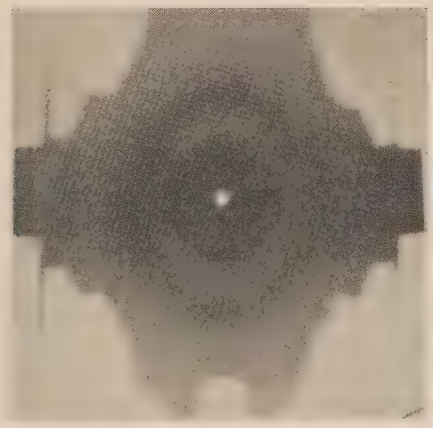

Abb. 9. Folie bei 50° C verstreckt. Verbesserte Orientierung der amorphen Bereiche im Vergleich zu der unbehandelten Probe

dert. Bei höherer Temperatur wachsen offenbar Zahl und Größe der Gebiete größerer Dichte. *Es existieren also auch in amorphen Proben Gebiete, die sich von ihrer Umgebung durch eine dichtere Packung, d. h. verbesserte Ordnung, unterscheiden.* Auch im Weitwinkeldiagramm zeigt sich mit zunehmender Verstreckung eine Verbesserung der Ordnung. Die bei 50° C verstreckte Probe hat an der Stelle des späteren 003-Reflexes eine deutliche Sichel (Abb. 9).

2. Die Abhängigkeit des Umwandlungspunktes zweiter Ordnung von der äußeren Form der Proben

Wegen der Frage der Reproduzierbarkeit mußte zunächst durch Vorversuche geklärt werden, ob und inwieweit die äußere Form der Proben verstreckten Terylens einen Einfluß auf die Kristallisation zeigen. Dies

Abb. 10. Folie auf 105° C erhitzt, in ihren linearen Dimensionen groß senkrecht zur Richtung der Vorverstreckung, zeigt nach 30 min keine Kristallisation. Hierzu im Gegensatz Proben, die groß sind in Richtung der Vorverstreckung, die schon bei 90° C kristallisieren (s. Abb. 11)

wurde am Umwandlungspunkt zweiter Ordnung untersucht, da sich hier die Vorverstreckung besonders stark bemerkbar machen müßte, falls nur dieser Effekt existiert, da hier wegen der kleinen Selbstdiffusion beim Erwärmen nur eine langsame Desorientierung erfolgt. Und in der Tat ist der beobachtete Effekt erstaunlich groß. Eine 3×30 mm lange Probe kristallisierte in 30 min bei 90° im Trockenschrank, wenn die lange Seite in Verstreckungsrichtung zeigte, dagegen blieb eine Probe bei 105° C und sonst gleichen Bedingungen amorph (Abb. 10), wenn bei ihr die lange Seite senkrecht zur Verstreckungsrichtung der Folie lag. Zwischenformen zeigen eine gleiche, aber nicht so ausgeprägte Abhängigkeit von der Orientierung.

Nachgeprüft wurde dies auch an einer Probe mit einer kleinen Verdickung in der Mitte, die bei der Vorverstreckung nicht orientiert worden war. Der lange Streifen, ausgeschnitten in Verstreckungsrichtung, kristallisierte bis auf die Verdickung (Abb. 11) bei 94° C, wie man an der Querschnittsänderung sehen kann. Im Weitwinkeldiagramm zeigt die nähere Umgebung der Fehlstelle eine laufende Abnahme der Orientierung der kristallinen Bereiche, bis sie fast isotrop geordnet sind. Hier wurde im Polarisationsmikroskop eine starke Dispersion der Doppelbrechung festgestellt, die wohl in erster Linie auf Spannungsdoppelbrechung zurückgeführt werden dürfte.

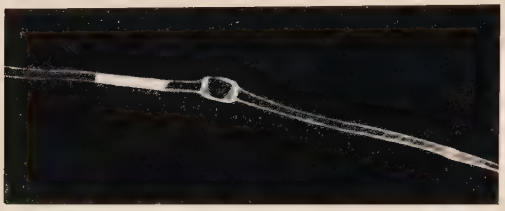

Abb. 11. Streifen aus einer vorverstreckten Terylenfolie, der eine kleine Verdickung enthielt. Nach Erhitzung auf 94° C kristallisierte der Streifen bis auf die Stelle der Verdickung, was an der Änderung der Breite des Streifens deutlich erkannt werden kann. Das Röntgendiagramm zeigt einen stetigen Übergang von kristallin orientiert über kristallin unorientiert (Reflexe verwaschen und niedrigere Ordnung, also kleinere kristalline Bereiche) zu amorph unorientiert

Versucht man diese Formabhängigkeit der Kristallisation zu erklären, so ist festzustellen, daß die Innere Energie pro Volumen innerhalb beider Proben gleich ist. Es kann sich also nur um eine Oberflächenerscheinung handeln. Die Oberflächenspannung ist daher für den Energieunterschied der Proben verantwortlich zu machen. *Die Oberflächenspannung ist also größer, wenn die Ketten senkrecht zur Oberfläche enden, als wenn jene parallel zu ihr vorbeilaufen.*

3. Die Abhängigkeit der Kleinwinkelinterferenzen von der Temperatur der Kristallisation (Abb. 12)

In allen Fällen zeigt das Kleinwinkeldiagramm von orientiertem kristallisiertem Terylen eine äquatoriale Streuung und in Verstreckungsrichtung eine „erste Schichtlinie". Diese ist fast gerade, meist leicht konkav, im Falle der bei 194° C eingespannt geschrumpften Probe konvex um den Primärstrahl geneigt. Falls dieses meridionale Maximum in der Umgebung des Primärstrahls sich nicht mehr aus dem Untergrund abhebt, läßt sich dieses aber zum Meridian hin extrapolieren. Diesen so erhaltenen Wert nach dem *Bragg*schen Gesetz ausgewertet zeigt Abb. 12 in Abhängigkeit der Temperatur.

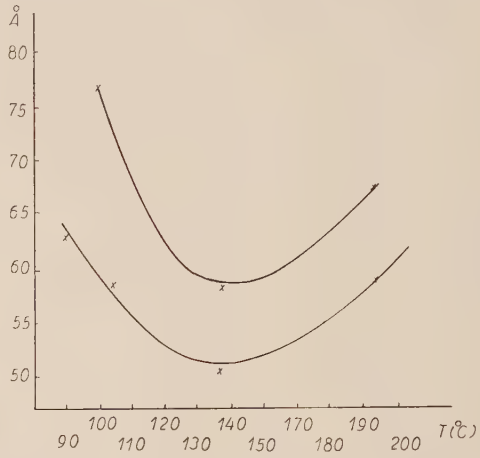

Abb. 12. Länge der meridionalen Kleinwinkelinterferenzen in Å in Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur. Untere Kurve bei freiem Schrumpfen der Proben; obere Kurve bei Verstreckung bei der angegebenen Temperatur

Auf die Zulässigkeit dieses Verfahrens soll eingehend in § 6 eingegangen werden. Obwohl der Kurvenverlauf im einzelnen nicht genau festliegt, ist deutlich ein Minimum in beiden Kurven zu sehen, das in der Gegend von 130° C liegt. Die an den Enden eingespannt kristallisierten Proben hatten ein schärferes Intensitätsmaximum als die gleichfalls bei 193° C frei geschrumpften Proben, aber an der gleichen Stelle.

4. Die Interpretation des meridionalen Maximums

Die Temperaturabhängigkeit der verstreckten Proben ist qualitativ die gleiche wie die der geschrumpften. Wie schon eingangs erwähnt, kann man daher näherungsweise die Temperaturabhängigkeit als einen Effekt der Kristallisation diskutieren. Ordnet man versuchsweise dem meridionalen Maximum die mittlere Partikelgröße zu, so führt dies sofort zu einem Widerspruch. Im Einklang mit der Theorie (10) und verschiedenen anderen Experimenten (11) zeigen die Weitwinkeldiagramme mit steigender Temperatur eine Verbesserung der Ordnung, was auf größere kristalline Bereiche zurückgeführt werden muß.

Zur *Berechnung* der Temperaturabhängigkeit des mittleren Abstandes von kristallinem

Bereich zu seinem Nachbarn geht man am besten von der *mittleren Keimzahldichte* $\overline{N}(T, t)$ aus. Ihre zeitliche Änderung ist gleich der Keimbildungsgeschwindigkeit pro Volumen $J(T)$ in dem zur Zeit t vorhandenen und noch nicht kristallisierten Volumenanteil $V_a(T, t)$:

$$\frac{d\overline{N}(T,t)}{dt} = J(T)\, V_a\,(T,t) \qquad [1]$$

Durch Integration erhält man:

$$\overline{N}(T,t) = \overline{N}_0(T) + J(T) \int_0^t V_a(T,t)\, dt \qquad [2]$$

wobei $\overline{N}_0(T)$ die Zahl der athermisch gebildeten Keime zur Zeit $t = 0$ angibt. Das Integral über $V_a(T, t)$ bildet eine Zeit τ, die angibt, wie lange die Keimbildungsgeschwindigkeit $J(T)$ wirken kann.

Erinnern wir uns der Kristallisationstheorie von *Volmer* (12, 13). Sie wurde zwar für niedermolekulare Verbindungen geschaffen, doch dürfte sie auch auf Hochpolymere angewendet werden können. Die Schwierigkeit bei der Anwendung dieser Theorie bei den niedermolekularen Verbindungen liegt darin, daß Kristallbaufehler den Mechanismus des Kristallwachstums stark beeinflussen und die den Mechanismus regelnden Größen verändern. Bei den Hochpolymeren sind die kristallinen Bereiche und somit auch der Einfluß dieser Fehler dagegen sehr klein, und die Kristallisation kann auch in ihrem zeitlichen Verlauf ultrarotspektroskopisch verfolgt werden. Die Untersuchungen zeigen, daß die Vorstellungen dieser Theorie auch auf dem Gebiet der Hochpolymeren anwendbar sind (14). Für die Keimbildungsgeschwindigkeit kann man daher ansetzen:

$$J(T) = \text{const.} \exp\left(-\frac{Q + \Delta G(T)_{\max}}{kT}\right) \qquad [3]$$

Hierbei ist $\Delta G(T)_{\max}$ die Keimbildungsarbeit, d. h. diejenige Freie Enthalpie, die für die Bildung eines Keimes aufgewendet werden muß, und Q eine von der Temperatur unabhängige Aktivierungsenergie, die die Selbstdiffusion in der Probe berücksichtigt.

Eine gleiche Temperaturabhängigkeit zeigt ja auch die Zahl der bei der Temperatur T wirksamen athermischen Keime. Von den aus der Schmelze stammenden Embryonen werden nur die als Keime wirken, die größer sind als die bei dieser Temperatur notwendige minimale Keimgröße:

$$\overline{N}_0(T) = \text{const.} \exp\left(-\frac{\Delta G(T)_{\max}}{kT}\right). \qquad [4]$$

Setzt man nunmehr Gl. [3] und [4] in die Gl. [2] ein, so erhält man: mit a und b als Konstanten

$$\overline{N}(T,t) = a\, e - \frac{\Delta G(T)_{\max}}{kT}$$

$$= \left(1 + be - \frac{Q}{kT} \int_0^t V_a(T,t)\, dt\right). \qquad [5]$$

Diese Gleichung ist, wie unten noch genauer dargestellt werden soll, experimentell nachprüfbar und kann zur Bestimmung der Keimbildungsarbeit $\Delta G(T)_{\max}$ dienen. Denn $V_a(T, t)$ und Q kann durch Infrarotspektroskopie im einzelnen bestimmt werden (14).

Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Terylen liegen vor [*Cobbs* und *Burton* (14)]. Es handelt sich hierbei um nicht orientierte und möglichst keimfreie Präparate, so daß die hieraus gewonnenen Meßergebnisse nur abschätzungsweise mit den vorliegenden verglichen werden können.

Experimentell wurde hierbei nachgeprüft, daß die von *Avrami* (15) abgeleitete Gl. [6] innerhalb von 10% (unterhalb von 180° C) richtig ist. Die temperaturabhängigen Größen A und B sowie n wurden im Temperaturbereich von 120–240° C bestimmt:

$$V_a(T,t) = A(T)\, e^{-B(T) t^n}. \qquad [6]$$

Ausführlich lautet die *Avrami*sche Gleichung bei Berücksichtigung der athermisch gebildeten Keime:

$$V_a(T,t) = A(T)\, e^{-c\,(\overline{N}_0(T) + J(T)\,t)\, v(T)^m t^m}. \qquad [7]$$

Hierbei ist $v(T)$ die Geschwindigkeit des Wachstums der Grenze kristallinamorph, und m und c sind temperaturunabhängige Konstanten entsprechend n der Gl. [6], die die Form des Wachstums angeben. Wegen der Abhängigkeit von der Dichte der athermisch gebildeten Keime $\overline{N}_0(T)$ stellt die Gl. [6] eine gute Näherung dar, falls $J(T)\, t \gg \overline{N}_0(T)$ ist.

In Ermangelung eigener ultrarotspektroskopischer Messungen sind die vorliegenden Ergebnisse mit denen von *Cobbs* und *Burton* zu vergleichen. Sie erhalten für $Q = 20$ kcal/Mol und $n = 2{,}2 \pm 0{,}2$. Abschätzungshalber läßt sich daher $V_a(T, t)$ durch eine *Gauß*sche Fehlerfunktion darstellen. Die Wirkungszeit τ erhalten wir durch Integration von Gl. [6]:

$$\tau = A(T) \int_0^t e^{-B(T)\, t^2}\, dt = \begin{cases} A(T)\, t \text{ für } B(T) t^2 \ll 1 & (8a) \\ \dfrac{\sqrt{\pi}\, A(T)}{2\sqrt{B(T)}} \text{ für } B(T)\, t^2 \gg 1 & (8b) \end{cases}$$

Tabelle 1

T °C	B (a) sec^{-2}	t sec	A (a)	τ sec	$N' = \frac{2\vartheta}{\lambda}$ $Å^{-1}$	$abe^{-\frac{\Delta G_{max}}{kT}}$ $Å^{-1}$	Gleichung
Geschrumpfte Proben:							
90	$5\ 10^{-15}$ (b)	1800	0,30 (b)	$5{,}4\ 10^{2}$	0,158	$3\ 10^{7}$	8a
100	$3{,}5\ 10^{-11}$ (b)	1800	0,30 (b)	$5{,}4\ 10^{2}$	0,171	$1{,}4\ 10^{7}$	8a
136	$1{,}15\ 10^{-5}$	1800	0,32	$8{,}36\ 10^{2}$	0,198	$9{,}0\ 10^{6}$	8b
193	$3{,}76\ 10^{-3}$	1800	0,36	52,5	0,170	$6{,}8\ 10^{6}$	8b
Verstreckte Proben:							
100	$3{,}5\ 10^{-11}$ (b)	180 (c)	0,30 (b)	$5{,}4\ 10^{1}$	0,130	$1{,}1\ 10^{6}$	8a
136	$1{,}15\ 10^{-5}$	180 (c)	0,32	$8{,}36\ 10^{2}$	0,172	$7{,}8\ 10^{5}$	8b
193	$3{,}76\ 10^{-3}$	180 (c)	0,36	52,5	0,149	$6{,}0\ 10^{5}$	8b

Bemerkungen: a) Nach *Cobbs* und *Burton* (14)
b) Durch Extrapolation der Werte von *Cobbs* und *Burton* (14)
c) Abgeschätzte Werte, Einzelheiten s. Text

wobei hier t die Beobachtungsdauer ist. Die Gl. [5] läßt sich somit auch schreiben:

$$\overline{N}(T,t) = a\,e^{-\frac{\Delta G(T)_{max}}{kT}\left(1+\tau be-\frac{Q}{kT}\right)}. \quad [9]$$

Die Konstante b läßt sich dadurch bestimmen, daß man die Kristallisationszeit t variiert im Bereich $B(T)t^2 \gg 1$.

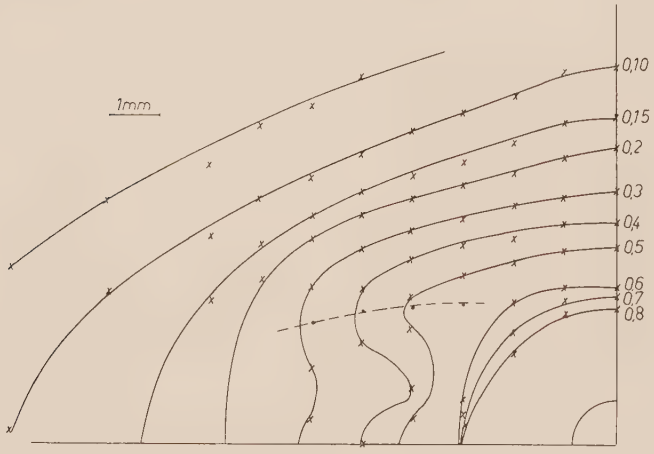

Abb. 13. Die gleiche Probe wie Abb. 2. Aufnahme parallel zur Folienebene

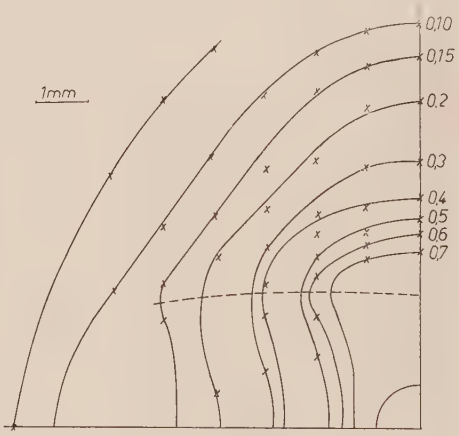

Abb. 14. Vorverstrecktes Terylen mit den Enden in Verstreckungsrichtung eingespannt, 30 min bei 194° C erhitzt, Aufnahme senkrecht zur Folienebene

Hat man wie eben angegeben b bestimmt, so kann man bei Kenntnis der mittleren Keimzahldichte auch a bestimmen. Im vorliegenden Fall ist aber, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden soll, die Keimzahldichte nur in Verstreckungsrichtung bestimmbar. Aus der Gl. [9] wird dadurch nur noch eine Proportionalität, weil a dann nicht mehr bestimmt werden kann. Im Falle des Perlons läßt sich die Keimzahldichte aus dem Kleinwinkeldiagramm ganz entnehmen, so daß hier die Bestimmung der Keimbildungsarbeit in Abhängigkeit der Verstrekkungstemperatur möglich ist. Im Falle des Terylens jedoch kann man nur die Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsarbeit bis auf die unbestimmte multiplikative Konstante a im einzelnen verfolgen. Aber auch diese ist von großem theoretischen und praktischen Interesse.

Aus der Änderung des spezifischen Gewichtes bei der Kristallisation kann man entnehmen, daß die Zahl der hierbei entstehenden kristallinen Bereiche groß ist im Vergleich zu der Zahl der athermisch gebildeten Keime. Es liegt daher durchaus im Rahmen der hier näherungsweise durchgeführten Rechnung, sie entsprechend zu vernachlässigen. Aus Gl. [9] ergibt sich somit:

$$\overline{N}(T,t) = a\,b\,\tau\,e^{-\frac{Q+\Delta G(T)_{max}}{kT}}. \quad [10]$$

Setzt man in diese Gleichung für $\overline{N}(T,t)$ den Abstand des meridionalen Maximums ein

und berechnet mit den von *Cobbs* und *Burton* gemessenen Werten $e^{-\frac{\Delta G_{\max}}{kT}}$, so ergibt sich, wie aus der Theorie zu erwarten ist, eine monoton fallende Funktion (s. Tab.). Diese entspricht der Tatsache, daß die Keimbildungsarbeit $\Delta G_{\max}$ am Schmelzpunkt unendlich wird.

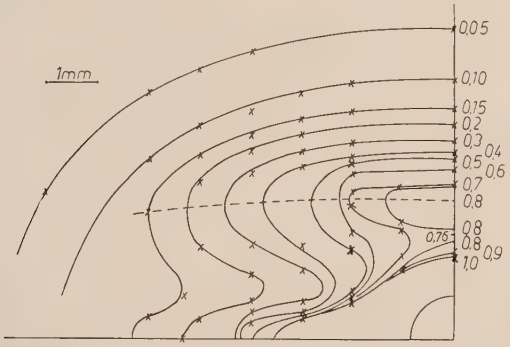

Abb. 15. Wie Abb. 14, Aufnahme parallel zur Folienebene

Leider gestattete die Verstreckungsapparatur nicht die genaue Bestimmung der Zeit der Temperatureinwirkung. Die für die Verstreckung benötigte Zeit einschließlich des Aufheizens der Probe betrug 4–8 min. Für die Auswertung der Proben, die bei 136° C und 193° C verstreckt wurden, ist diese Zeit groß gegen die Halbwertszeit der Kristallisation, so daß hier eine Auswertung nach Gl. [8b] vorgenommen werden kann. Für die bei 100° C verstreckte Probe ergibt sich für eine Zeit von 3 min ein mit der vorliegenden Theorie im Einklang stehender Wert für $e^{-\frac{\Delta G_{\max}}{kT}}$. Alles in allem ist aber dieser Wert nur als eine sehr rohe Abschätzung zu betrachten. Aus den für 136° C und 193° C erhaltenen Werten ergibt sich, daß *die Keimbildungsarbeit und die Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion unabhängig sind von Formänderungen der Proben, falls*, was nicht nachgeprüft werden konnte, *sich nicht die Konstante B* in Gl. [8] sich *bei Formänderungen verändert.*

Da im vorliegenden Falle nur die Proportionalität zwischen der Keimzahldichte und den die Kristallisation bestimmenden Größen geprüft werden kann, muß die Frage offen bleiben, ob nicht die Konstanten a und b der Gl. [9] von Formänderungen der Probe abhängen. Diese Frage ist insofern von Interesse, da sich hiermit entscheiden läßt, ob sich die Zahl der Keime beim Verstrecken ändert oder nur die Größe der kristallinen Bereiche. Dies ist besonders im Hinblick auf die irreversibel zugeführte Energie beim Verstrecken von Interesse.

Es kann also festgestellt werden, daß die Theorie der Kristallisation von Hochpolymeren kombiniert mit der Hosemannschen Theorie des idealen Parakristalls die erhaltenen Ergebnisse richtig wiedergeben. Beide Theorien sind also in der Lage, die Verhältnisse richtig zu beschreiben.

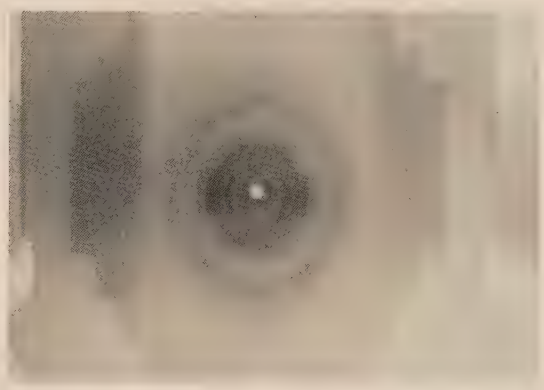

Abb. 16. Folie bei 193° C frei geschrumpft. Die Reflexe sind hier am schärfsten von allen frei geschrumpften Proben (vgl. a. Abb. 22)

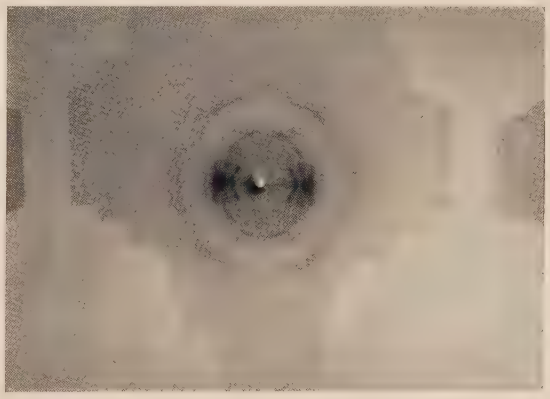

Abb. 17. Folie bei 191° C eingespannt an ihren Enden „geschrumpft", erhebliche Verbesserung der Orientierung im Vergleich zur obigen Aufnahme (vgl. a. Abb. 22)

Zu erwähnen bleibt noch, daß die Weitwinkeldiagramme der verstreckten Proben eine schlechtere Orientierung aufweisen als die geschrumpften (Abb. 16, 17). Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei den verstreckten Proben die Orientierung auf die Ketten zurückgeführt werden muß, deren Länge beim Übergang von einem kristallinen Bereich zu dem nächsten im amorphen Zwischenbereich am kürzesten ist. Über diese Ketten greift beim Verstrecken am kristal-

linen Bereich ein Drehmoment an, das diese desorientiert. Beim Schrumpfen wirken keine solchen Momente, so daß sich im Mittel die um die Richtung der Vorverstreckung orientierten Ketten beim Kristallisieren bevorzugt in diese Richtung orientieren.

5. *Die „blättchenförmige Gestalt" der kristallinen Bereiche*

Die äquatoriale Streuung zeigt kein Maximum, analog der ersten Schichtlinie, sondern fällt monoton nach außen ab. Aus diesem Grunde läßt sich bei der erreichten Meßgenauigkeit die Koordinationsstatistik senkrecht zur Verstreckungsrichtung nicht bestimmen. Vergleicht man die äquatoriale Streuung in den verschiedenen Aufnahmerichtungen, parallel und senkrecht zur Folienebene, so erkennt man eine Anisotropie dieser Streukurven, was beispielsweise bei Perlon (16) als blättchenförmige Gestalt der kristallinen Bereiche gedeutet wurde.

Abb. 8 zeigt die beiden Photometerkurven der beiden Aufnahmerichtungen des bei 193° C geschrumpften Terylens. Man erkennt deutlich den weiter außerhalb ansetzenden steileren Abfall der Aufnahme parallel zur Folienebene.

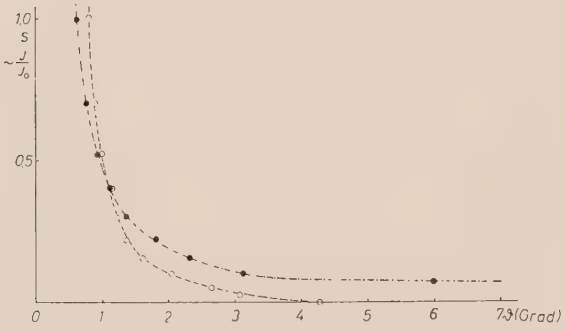

Abb. 18. Intensitätsverlauf der äquatorialen Streuung der bei 194° C geschrumpften Probe vorverstreckten Terylens, an den Enden eingespannt. (——) Aufnahme parallel zur Folienebene, (–.–.) Aufnahme senkrecht zur Folienebene (vgl. Abb. 14, 15)

Es sei hiermit betont, daß folgende Auswertung nach *Hosemann* [Ästekriterium (6)] nur im Sinne einer Abschätzung gewertet werden kann, da es sich um den Vergleich zweier Aufnahmen mit polychromatischer Strahlung bei einem Blendensystem mit zu geringem Auflösungsvermögen handelt. Außerdem ist die Auswertung sehr empfindlich gegen Fehler beim Abtrennen des Schwärzungsuntergrundes.

Die Auswertung erfolgt an Hand eines $u^2J(u)$-Diagrammes, wobei $J(u)$ die Intensität in Abhängigkeit von $u = 2\pi b$, b ist der Ortsvektor im reziproken Raum, ist. Aus dem Maximum dieser Darstellung und dem „Ästekriterium" kann man nach *Hosemann* dann die wichtigsten Parameter der Verteilung der kristallinen Bereiche bestimmen (6). Die Kurve der Aufnahme parallel zur Folienebene (Abb. 19) hat aber zwei Maxima, von denen das innere von der Streukurve nicht mehr voll erfaßt wurde. Das Ästekriterium zeigt, daß

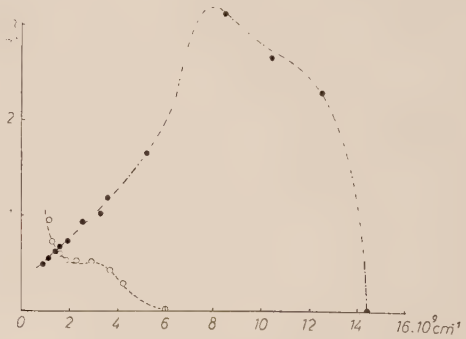

Abb. 19. $u^2J(u)$-Diagramm nach *Hosemann* der Schwärzungskurven der Abb. 14, 15

das äußere zur gleichen statistischen Verteilung gehört wie das der oberen Kurve. Aus der Lage der Maxima kann man entnehmen, daß bei dieser Aufnahme sich in der Folienebene durchschnittlich etwas mehr als zwei Ketten aneinander lagern, während senkrecht hierzu es etwa sieben sind. (Im einzelnen: Lage der mittleren Partikelgröße $\bar{y} = 20$Å bzw. 5,5 Å, ihre mittlere relative Schwankung $\bar{g}_y = 0{,}7$.) Das innere Maximum der Aufnahme parallel zur Folienebene könnte auf Flüssigkeitsinterferenzen zurückgeführt werden.

Es erhebt sich die Frage, ob sich ein Unterschied auch im Weitwinkeldiagramm bemerkbar macht. Ein kleiner Hinweis ergibt sich, da – wenn auch nur schwach erkennbar – einige Reflexe höherer Ordnung bei den bei hohen Temperaturen kristallisierten Proben bei den Aufnahmen parallel zur Folienebene zusätzlich deutlich auftreten, Andererseits kann man aus dem Weitwinkeldiagramm nicht zu viele Aufschlüsse erwarten, da bei den großen Schwankungen eine genügende Anzahl von größeren Bereichen vorhanden sind, die auch die Reflexe der höheren Ordnung liefern.

Sucht man nach einer Erklärung dieser „bändchenförmigen Bereiche", so ist in Erwägung zu ziehen, daß innerhalb der Folienebene die einzelnen Ketten den inneren Spannungen leichter folgen können als solche, die senkrecht hierzu liegen und durch die Ränder behindert sind. Dies zeigt sich sehr deutlich im Kleinwinkeldiagramm. Während die Aufnahmen parallel zur Folienebene etwa gleich breite Reflexe zeigen, ist bei den Aufnahmen senkrecht zur Folienebene das Meridionale Maximum (Reflex 001) im Vergleich zur äquatorialen Streukurve viel brei-

ter. Im Sinne der *Hosemann*schen Theorie des idealen Parakristalls hat man daraus zu schließen, daß die Koordinationsstatistik in der Folienebene weit größere Abweichungen von der Verstreckungsrichtung hat als senkrecht zur Folienebene. Es scheint also wieder eine Art Oberflächenspannung wirksam zu sein, die die einzelnen Segmente in Richtung der Normalen der Folienebene zusammenpreßt, so daß die Aktivierungsenergie für die Kristallisation in dieser Richtung kleiner ist. Andererseits wird auch durch die Vorbehandlung der Oberfläche der Proben und der von außen kommenden Temperatureinwirkung zuerst ein Wachstum von an der Oberfläche liegenden Kristallkeimen ausgehen, so daß das Wachstum zwar in der Folienebene behindert ist, senkrecht hierzu aber fortschreiten kann.

Eine gewisse Ähnlichkeit ergibt sich zur Transkristallisation (17). Auch hier treten am Rande von Folien parallel zur Oberfläche orientierte kristalline Bereiche auf, die abschnittsweise gegliedert zu sein scheinen. Erhöhter Druck und vorsichtiges Abkühlen in der Nähe des Schmelzpunktes begünstigen ihre Bildung.

An verschiedenen Schnitten von 0,1 bis 0,05 mm Dicke wurde nach transkristallinen Bereichen unter dem Polarisationsmikroskop in den bei 193° C verstreckten und geschrumpften Proben gesucht. Es wurden aber keine gefunden. Das schließt aber nicht die Möglichkeit aus, daß die einzelnen transkristallisierten Bereiche kleiner sind als das Auflösungsvermögen des verwendeten Mikroskopes (280fache Vergrößerung).

Akzeptiert man diese Erklärung, daß die „blättchenförmige Gestalt" durch Vorbehandlung der Oberfläche entstand, so ergibt sich die Frage, ob nicht auch andere Mittel eine solche asymmetrische Kristallisation erzwingen können. Beispielweise das Walzen einer Folie oder Borste bewirkt in der einen Richtung eine erhebliche Erhöhung des Druckes, und in Walzrichtung dürfte sich eine Fließzone ausbilden. Mit den dabei auftretenden erhöhten Temperaturen (15) dürfte eine asymmetrische Nachkristallisation einsetzen. So werden erst durch die Vorbehandlung die „blättchenförmigen kristallinen Bereiche" erzeugt, die dann in dem Sinne ausgedeutet werden, daß diese schon vorher in der Probe vorhanden seien. Auch die Diskussion der Gestalt der kristallinen Bereiche allein an Hand der meridionalen Reflexe dürfte wegen ihrer Verkopplung mit der Koordinationsstatistik zu gewissen Fehlern führen. *Bei der Diskussion der blättchenförmigen Bereiche bedarf es also einer besonderen Behandlung der Frage, ob diese durch die Kristallisation oder erst durch die Vorbehandlung und Präparierung zur Aufnahme entstanden sind.*

6. Bemerkungen zum Auswertungsverfahren

Es war noch die Frage zu klären, ob die in § 3 beschriebene Auswertung nach der *Hosemann*schen Theorie des idealen Parakristalls zulässig ist (3, 4). Bei vergleichender Betrachtung der Kleinwinkeldiagramme erkennt man, daß der Reflex 000 des Kleinwinkeldiagramms als zigarrenförmig angesprochen werden kann. Um den Primärstrahl ist er durch die Streustrahlung der Blenden verbreitert (vgl. Abb. 5). Mit sinkender Temperatur macht sich die kleinere Größe der kristallinen Bereiche in Verstreckungsrichtung immer stärker bemerkbar, indem der 000-Reflex meridional immer breiter wird. Diese Störungen machen sich am Rande nur wenig bemerkbar, wie sich im Einklang mit der Theorie aus den Diagrammen ergibt. Daher kann aus dem gestörten 001-Reflex des Kleinwinkeldiagramms das Maximum der Koordinationsstatistik am Rande noch bestimmt werden, wenn dies am Meridian wegen zu großer Störung nicht mehr möglich ist. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Koordinationsstatistik ein scharfes Maximum in Verstreckungsrichtung besitzt. Das Kriterium hierfür ist, daß das Maximum des 001-Reflexes nahezu parallel zum Äquator der Aufnahme verläuft. Dies ist bei allen Aufnahmen bis auf die von der bei 138° C verstreckten Probe der Fall, doch hier ist der 001-Reflex noch so wenig gestört, daß eine genaue Auswertung möglich ist. Für die Richtigkeit dieser Auswertung spricht auch die gute Übereinstimmung der Werte, die bei den Aufnahmen in verschiedener Strahlungsrichtung in bezug zur Folie erhalten wurden.

7. Bemerkungen zur Kristallstruktur (Abb. 20–22)

Das bei 100° C verstreckte Terylen zeigt ein abnormes Weitwinkeldiagramm. Es enthält nur die Reflexe 001. Der 100-Reflex ist zu einem breiten amorphen Buckel verschmiert. Die Lage der Reflexe zeigt keine besondere Veränderung. Man darf also schließen, daß sich bei der Verstreckung zunächst eine Rostebene bildet, indem sich die „sperrigen" Benzolringe aufeinanderlegen. Die bei

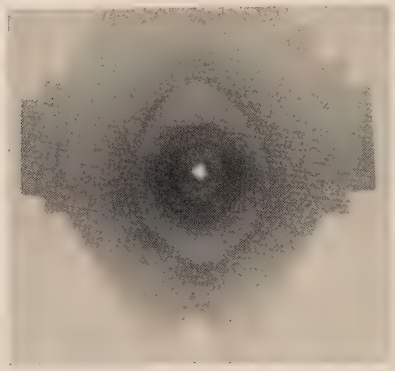

Abb. 20. Folie bei 100° C verstreckt. Ausbildung eines *b*—*c* Gitters

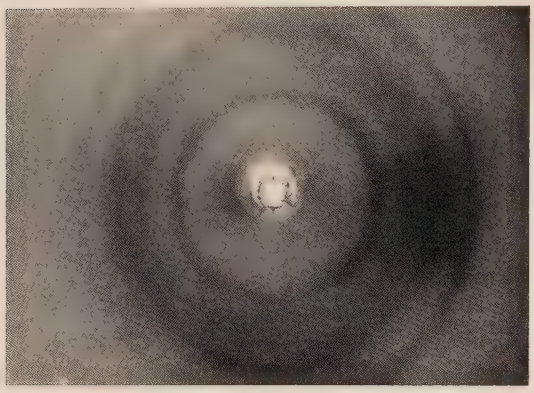

Abb. 21. Ausschnitt aus Abb. 22. 010- und $0\bar{1}1$-Reflexe treten nochmals um etwa 40° geneigt auf, Reflexe höherer Ordnung dieses Rostebenen-Diagramms lassen sich aber nicht beobachten (vgl. Abb. 16, 17)

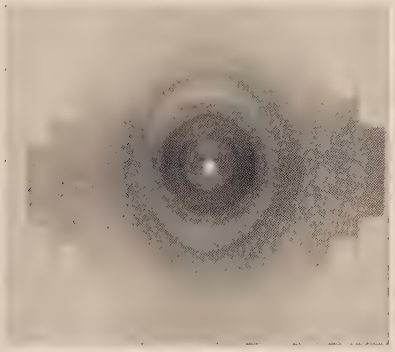

Abb. 22. Folie bei 193° C verstreckt; schlechte Orientierung im Vergleich zu den geschrumpften Proben (Abb. 16, 17)

193° C verstreckte Probe zeigt neben dem normalen Terylendiagramm – um 40° gegen die Verstreckungsrichtung geneigt – ein Diagramm, bestehend aus 010 und $0\bar{1}1$. Es dürfte sich hier um den Beginn einer Ordnung der amorphen Zwischenbereiche handeln.

Schlußbemerkungen

Fassen wir nochmals die Ergebnisse dieser Untersuchung unter dem Gesichtspunkt der Kristallisationskinetik zusammen. Die kristallinen Bereiche sind senkrecht zur Kettenrichtung klein [ebenfalls u. a. bei Perlon (4)]. In Kettenrichtung zeigen jedoch die Kleinwinkelinterferenzen eine kontinuierliche Temperaturabhängigkeit, wobei es unerheblich scheint, ob die Proben frei relaxieren können oder an den Enden eingespannt sind. Bei der Kristallisation scheint sich hierbei in Kettenrichtung eine Art Gleichgewichtszustand, zumindest in kleinen Bereichen, einzustellen, wobei trotz der geringen Größe der kristallinen Bereiche im Mittel noch die Gesetzmäßigkeiten der niedermolekularen Verbindungen gelten.

Gewisse Experimente (18) bestätigen den Charakter der Existenz eines quasi-thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen den kristallinen und amorphen Bereichen, das sich bei höheren Temperaturen jeweils neu einstellt. Diese und die vorliegende Arbeit stellen eine Stütze der Hypothese *Stuarts* (19) über die Kinetik der Kristallisation von Hochpolymeren dar. Er vertritt die Ansicht, daß das Kristallwachstum bei Hochpolymeren über die Bildung von sekundären Keimen abläuft. Nimmt man an, daß die durch die Kristallisation gewonnene potentielle Energie vorwiegend den einzelnen Ketten als kinetische Energie zur Verfügung steht, so wird diese lokale Wärmebewegung zum größten Teil längs der Ketten abgeführt. Es besteht nun eine bestimmte Wahrscheinlichkeit, daß außerhalb eines kristallinen Bereiches verschiedene Ketten nebeneinanderliegen, die eine große kinetische Energie haben. An dieser Stelle kann daher die für die Bildung eines neuen Kristallkeimes (sekundären Keimes) notwendige Aktivierungsenergie wirksam werden, so daß hier ein sekundärer Keim sich bildet.

Die eben angeschnittene Frage läßt sich experimentell entscheiden durch die Messung der Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsarbeit (20). Die oben angegebene Methode zu ihrer Bestimmung öffnet also u. a. den Weg zur Prüfung dieser wichtigen Frage.

Den Herren Prof. *C. Hermann*, Prof. *M. Renninger*, Prof. *F. H. Müller* und Herrn Dr. *H.-U. Lenné* danke ich für anregende Diskussionen und für die Unterstützung der Arbeit, Herrn Dr. *Ad. Engelter* für die Verstreckung der Proben.

Zusammenfassung

1. Durch verschiedene Vorbehandlung kann bei amorphem Terylen die auftretende Kleinwinkelstreuung kontinuierlich variiert werden, was auf die Bildung von Embryonen (großen Bereichen dichterer Packung) zurückgeführt werden muß.

2. Der Umwandlungspunkt zweiter Ordnung von orientiertem Terylen hängt stark von der äußeren Form und der hiermit im Zusammenhang stehenden Oberflächenspannung ab.

3. Größe und Koordinationsstatistik der kristallinen Bereiche sind Gegenstand der *Volmer-Avrami*schen Theorie der Kristallisation. An Hand der Temperaturabhängigkeit der Kleinwinkeldiagramme kann daher geprüft werden, ob die Vorstellung des idealen Parakristalls nach *Hosemann* die Ergebnisse richtig beschreibt. Aus den Kleinwinkeldiagrammen konnte entnommen werden, daß beide Theorien im Falle des Terylens zutreffen.

4. Durch Kombination von Messungen des Kleinwinkeldiagramms mit ultrarotspektroskopischen Untersuchungen der Kristallisation kann die Keimbildungsarbeit bestimmt werden, in ungünstigeren Fällen wie beim Terylen nur die Temperaturabhängigkeit dieser Größe.

5. Die quantitative Auswertung zeigt, daß sich die Keimbildungsarbeit sowie die Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion bei Formänderungen der Probe nicht ändert, es sei denn, die ultrarotspektroskopischen Untersuchungen zeigen für die verschiedenen Fälle einen Unterschied in der Halbwertzeit der Kristallisation.

6. Die mittlere Größe der kristallinen Bereiche senkrecht zur Verstreckungsrichtung zeigt eine Anisotropie, und zwar derart, daß senkrecht zur Folienebene eine weitaus größere Zahl von Ketten kristallisieren als in der Folienebene. Die „blättchenförmige Gestalt" wurde im Zusammenhang mit der Anisotropie der Koordinationsstatistik in Verstreckungsrichtung und dem Vorgang der Kristallisation gedeutet.

7. Die bei 100° C und 193° C verstreckten Proben zeigen im Weitwinkeldiagramm eine Kristallisation in *b*—*c* Rostebenen.

Schrifttum

1) *Guinier, A.* und *G. Fournet*, Small-Angle Scattering of X-Rays (London-New York 1955). – *Porod, G.*, Kolloid-Z. **124**, 83 (1951). – vgl. *Hosemann, R.*, Ergeb. exakt. Naturwiss. **24**, 142 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951).

2) *Kratky, O.*, Naturwiss. **26**, 94 (1938); **30**, 542 (1942); Z. Elektrochem. **46**, 550 (1940). – *Porod, G.*, Ph. D. Thesis (Graz 1947); Z. Naturforschg. **4a**, 401 (1949); Acta physica austriaca **2**, 255 (1948). – *Kratky, O.* und *G. Porod*, Z. Elektrochem. **58**, 918 (1954). – *Hermans, P. H.* und *A. Weidinger*, Z. Elektrochem. **58**, 924 (1954). – *Hermans, P. H.*, Contribution to the Physics of Cellulose Fibres (Amsterdam 1946) . – s. a. *Porod, G.* (1).

3) *Hosemann, R.*, Z. Phys. **128**, 1 (1950); **128**, 465 (1950); s. a. (1). – *Hosemann, R.* und *G. Schoknecht*, Kolloid-Z. **152**, 45 (1957).

4) *Hosemann, R.*, Acta Cryst. **4**, 520 (1951).

5) *Bonart, G.*, Diplomarbeit (Berlin 1955). – *Hosemann, R.* und *G. Bonart*, Kolloid-Z. **152**, 53 (1957); Z. Phys. **146**, 350 (1956).

6) *Hosemann, R.*, Kolloid-Z. **117**, 13 (1950); **119**, 129 (1950).

6a) *Zahn, H.* und *U. Winter*, Kolloid-Z. **128**, 142 (1952). – *Hess, K.* und *H. Kiessig*, Kolloid-Z. **130**, 10 (1953). – vgl. auch *Hosemann, R.* (1).

7) *de Daubeny, R. P., C. W. Bunn* und *C. J. Brown* in Rowland Hill, Fibres from Synthetic Polymers. S. 295ff. (Amsterdam 1953); Trans. Roy. Soc., A, **266**, 531 (1954).

8) u. a.: *Keller, A., G. R. Lester* und *L. B. Morgan*, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **247**, 1 (1954). – *Morgan, L. B.*, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **247**, 13 (1954). – *Hartley, F. D., F. W. Lord* und *L. B. Morgan*, Phil. Tranr. Roy. Soc. London A **247**, 23 (1954). – *Morgan, L. B.*, J. Appl. Chem. **4**, 160 (1954).

9) *Volmer, M.*, Kinetik der Phasenbildung (Dresden und Leipzig 1939). – *Tamman, G.*, Kristallisieren und Schmelzen (Leipzig 1903).

10) *Wallner, L. G.*, Mh. Chem. **79**, 280 (1948); s. a. (7) und (8).

11) *Richards, R. B.*, Trans. Faraday Soc. **42**, 10 (1946). – *Dole, M., W. P. Hettinger Jr., N. R. Larson* und *J. A. Wethington*, J. Chem. Physics **20**, 781 (1952). – *Flory, P. J.*, J. Chem. Physics **17**, 223 (1949). – *Flory, P. J.* und *L. Mandelkern*, J. Polymer Sci. **21**, 345 (1956).

12) *Kiessig, H.*, Kolloid-Z. **98**, 213 (1942).

13) *Avrami, M.*, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939); **8**, 212 (1940); **9**, 177 (1941). – *Jenckel, E.* in *Stuart*, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. III, S. 521ff. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955).

14) *Cobbs Jr., W. H.* und *R. L. Burton*, J. Polymer Sci. **10**, 275 (1953).

15) *Müller, F. H.* und *Ad. Engelter*, Kolloid-Z. **149**, 126 (1956); **152**, 15 (1957). – *Engelter, Ad.*, Dissertation (Marburg 1957).

16) *Hess, K.* und *H. Kiessig*, Kolloid-Z. **130**, 10 (1953).

17) *Jenckel, E., E. Teege* und *W. Hinrichs*, Kolloid-Z. **129**, 19 (1952).

18) *Evans, R. D., H. R. Migthon* und *P. J. Flory*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2018 (1950). – *Jenckel, E.* und *H. Wilsing*, Z. Elektrochem. **53**, 4 (1949). – *Stuart, H. A.* in *Stuart* a. a. O. Bd. III, S. 540ff.

19) *Stuart, H. A.*, Kunststoffe **44**, 385 (1954); in *Stuart*, a. a. O. Bd. III, S. 520ff.

20) *Kahle*, B. und *H. A. Stuart*, J. Polymer Sci. **25**, 485 (1957).

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Dynamit-Actien-Gesellschaft, Werk Schlebusch

Wirkung von verschiedenen kurzzeitigen Beanspruchungen beim Zerreißen von Hoch- und Niederdruck-Polyäthylen

Von H. Käufer) und G. Martin*

Mit 14 Abbildungen in 17 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 15. Oktober 1957)

Einleitung

Die Messung der Zugfestigkeit bei verschiedenen Beanspruchungsgeschwindigkeiten hat immer mehr gezeigt, daß gerade bei den größten interessante Ergebnisse zu erwarten sind. Von verschiedenen Stellen sind deshalb Versuche unternommen worden, das kurzzeitige Zerreißen der verschiedensten Materialien zu verfolgen, um Rückschlüsse auf die Festigkeit bei diesen extremen Beanspruchungsgeschwindigkeiten ziehen zu können.

Darüber wurde zusammenfassend bei *E. J. Gießmann* (1), in apparativer Hinsicht bei *F. X. Eder* (2) und speziell über die Prüfung von Hochpolymeren von *J. Dorsey* und Mitarb. (3) berichtet.

Versuche mit einer bereits anderweitig beschriebenen Zerreißapparatur *H. Käufer*; *A. Berthmann*; *H. Käufer* und *W. Christmann* (4) wurden mittels Ausnutzung der Wirkung einer Sprengstoffdetonation, wobei ein Kunststoffstab sehr schnell zerrissen wurde, unternommen. Der zeitliche Verlauf der Krafteinwirkung auf den Stab wurde dabei durch einen Dehnungsmeßstreifen oszillographisch bestimmt.

Die erhaltenen Zugfestigkeiten bei den Beanspruchungszeiten zwischen 10^{-5} und 10^{-3} sec ergeben für verschiedene Kunststoffe bei logarithmischer Auftragung der Zeit Kurvenstücke, auf deren Fortsetzung die normalen Zugfestigkeitswerte liegen.

Inzwischen wurden von *St. Strella* und *L. Gilman* (5) ebenfalls Messungen an Kunststoffen veröffentlicht, die in einem Bereich von 10^{-3} sec bis zu normalen Beanspruchungszeiten liegen und die mit der bereits erwähnten Apparatur von *J. Dorsey* und Mitarb. (3) vorgenommen wurden. Diese Messungen ergänzen damit die erstgenannten in der Weise, daß nun für den Zeitbereich ab 10^{-3} sec aufwärts ebenfalls Meßpunkte vorliegen. Im Falle des Polyvinylchlorids und des Polyäthylens sind die Meßpunkte beider Arbeiten in ein gemeinsames Diagramm (Abb. 1) eingetragen. Die auf den Meßpunkten beider Arbeiten beruhenden Kurven zeigen, daß die Messungen als gut übereinstimmend zu bezeichnen sind. Dies trifft ebenfalls für hier nicht angeführte Stoffe zu.

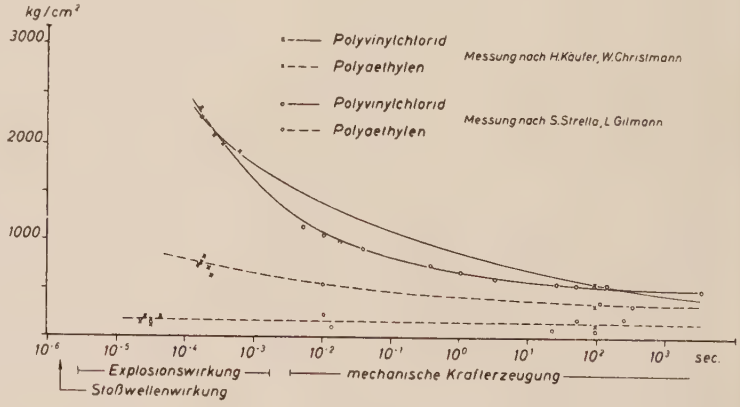

Abb. 1. Vergleich der von verschiedenen Autoren gemessenen Zugfestigkeitswerte bei unterschiedlichen Beanspruchungszeiten von Polyäthylen und Polyvinylchlorid

Solche Messungen lassen bei kurzzeitigen Beanspruchungen die Frage offen, *ob die Erhöhung der Zugfestigkeit nur durch einen andersartigen Zerreißmechanismus oder auch durch eine strukturelle Veränderung des zu untersuchenden Stoffes bedingt ist.*

Sollte letztere eine der Ursachen sein, so müßte diese analog den Zugfestigkeitskurven immer stärker hervortreten, je kurzzeitiger die Beanspruchung ist. Sehr kurzzeitige Beanspruchungen können durch das direkte Einwirken einer Stoßwelle auf das zu prüfende Material, z. B. der einer Sprengstoffdetonation, erhalten werden, wobei natürlich dabei kein definierter, einfach meßbarer Zerreißvorgang vorliegt. Ungeachtet dieser Tatsache wurde nun bei den vorliegenden Versuchen auch die direkte Stoßwelleneinwirkung auf ein geeignetes Material neben den Prüfungen mit der Kurzzeitzerreißapparatur (4) und einer normalen Zerreißmaschine vorgenommen, so daß an einem gleichen Stoff die ganze mögliche Beanspruchungszeitskala zu überblicken war. Beanspruchungszeiten durch die direkte Einwirkung der Stoßwelle liegen bei etwa 10^{-6} sec, die durch die bereits erwähnte Kurzzeitzerreißapparatur im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-2} sec und die der üblichen Zerreißuntersuchungen im Bereich bis 10^{+3} sec, wie im Diagramm angegeben (Abb. 1).

Um festzustellen, inwieweit strukturelle Veränderungen des Materials durch die unterschiedlichen Beanspruchungszeiten eine sich ändernde Zugfestigkeit hervorrufen, wurden die Proben mikroskopischen und

*) Derzeitige Anschrift: Agfa Aktiengesellschaft, Camera-Werk/Prüfungs-Labor, München 9.

röntgenographischen Untersuchungen unterworfen. Auch das nichtbeanspruchte Material wurde in diese Untersuchungen einbegriffen.

Es war naheliegend, einen Stoff mit heterogenem, aber feststellbarem Gefüge, also einen Kunststoff, heranzuziehen. Da bereits Erfahrungen über das strukturelle Verhalten verschiedenster Kunststoffe vorliegen, wurden diese zugrunde gelegt und ein sehr kristallisationsfreudiger, verhältnismäßig einfach durchschaubarer Kunststoff gewählt, nämlich das Polyäthylen. Dieses scheint nämlich die weitestgehendsten Möglichkeiten zu bieten, fundierte Aussagen über Änderungen seines inneren strukturellen Aufbaus zu geben. Einerseits hängt dies damit zusammen, daß Polyäthylen einen einfachen Kettenaufbau aufweist, und andererseits damit, daß es ohne jede Vorbehandlung bereits ausgeprägte kristalline Anteile enthält. Mit Hilfe von Röntgenfeinstruktur-Untersuchungen ist es verhältnismäßig einfach, seine Kristallinität abzuschätzen. Außerdem liegen beim Polyäthylen bereits Untersuchungen über Kaltverstreckung *K. Richart* und *E. Gaube* (6), über Kalt- und Warmverformung *P. Kaiser* (7) sowie Untersuchungen über das photoelastische Verhalten und über die Verhältnisse an seiner Elastizitätsgrenze *B. Fried* und *N. H. Shoup* (8) vor. In den letztgenannten wird angegeben, daß der photoelastische Effekt für dieses Material, im Gegensatz zu anderen Stoffen, jenseits des sonst bekannten Linearitätsbereiches weiter linear von den Hauptspannungsdifferenzen abhängt. Außerdem wurde bereits die Wirkung von Stoßwellen auf Polyäthylen untersucht *H. A. Perry* (9) und dabei gegenüber anderen Stoffen eine verhältnismäßig große Dämpfung festgestellt.

Dem verschiedenen Herstellungsgang des Polyäthylens wurde, da die strukturellen Verhältnisse sehr von ihm abhängen, dadurch Rechnung getragen, daß Hochdruckpolyäthylen und Niederdruckpolyäthylen den verschiedenen Beanspruchungen ausgesetzt wurden. Soweit dies möglich war, wurde die Zugfestigkeit der beiden Polyäthylene in Abhängigkeit von der Beanspruchungszeit festgestellt. Die beanspruchten Stoffproben selbst wurden einer Röntgenfeinstrukturuntersuchung in einer *Debye-Scherrer*- und Flachkammer zur Herstellung der Durchstrahlaufnahmen unterzogen. Die Strukturänderung, erfaßbar durch die auftretende Textur oder durch die Änderung des kristallinen Anteils, wird aus den Röntgendiagrammen abgeschätzt und mit den Festigkeitswerten bei den beschriebenen Beanspruchungszeiten in Zusammenhang gebracht. Die sich daraus ergebenden Folgerungen hinsichtlich des Festigkeitsverhaltens des Polyäthylens werden diskutiert.

Versuchsanordnung und -durchführung

Um unterschiedliche Beanspruchungszeiten zu erhalten, wurden die einzelnen Versuche mit verschiedenen Versuchsanordnungen durchgeführt. Die kürzeste Beanspruchung durch die direkte Einwirkung der Stoßwelle einer Sprengstoffdetonation auf Polyäthylenproben wurde in einer sogenannten *Bichel*-Bombe (10) vorgenommen, wobei der Sprengstoff direkt auf der Probe liegend zur Detonation gebracht wurde. Um Temperatur- und Schwadeneinwirkungen auf die zu beanspruchenden Proben weitgehend auszuschalten, wurde ein Sprengstoff mit einer verhältnismäßig geringen Schwadenwirkung und hoher Detonationsgeschwindigkeit benutzt, nämlich Nitropentaerythrit, in einer mittleren Korngröße, in einem Röhrchen patroniert. (Detonationsgeschwindigkeit = 7300 m/sec; Schwadennormalvolumen = 780 l/kg; Explosionstemperatur = 4200 °C; Energieniveau = 183 mto/kg.)

Die Proben wurden an und in der Nähe der Auflagestelle des Nitropentaerythrit-Röhrchens auseinandergerissen. Um den Einfluß der Detonationstemperatur von den Messungen auf jeden Fall auszuschalten, wurden ausschließlich Proben aus Bruchstellen, die eine gewisse Entfernung von der Sprengstoffauflagestelle hatten, verwendet. Eine Messung der Zugfestigkeit bei einer derartigen Beanspruchung war nicht möglich, da die Stoßwelleneinwirkung auf die Probe nur dann vor sich geht, wenn Sprengstoff und Kunststoff direkt aufeinander liegen.

Sollen Prüfstäbe durch eine Sprengstoffdetonation einer definierten Beanspruchung ausgesetzt werden, so ist die Zwischenschaltung von Übertragungselementen nötig. Bei den vorliegenden Versuchen wurde die Sprengstoffwirkung auf den eingespannten Prüfstab in der Weise übertragen, daß eine lineare Beanspruchung dieses Stabes vorhanden ist. Dabei kommt die Stoßwelle der Detonation, da sie größtenteils in der Sprengstoffauflage und der Einspannungsvorrichtung der Zerreißapparatur absorbiert wird, auf dem Prüfstab nicht mehr zur Wirkung. Das Zerreißen geht daher durch die in kinetische Energie umgewandelte Stoßwellenenergie und die der Schwaden des Sprengstoffes vor sich. Mittels eines Dehnungsmeßstreifens kann der Zerreißvorgang in seinem zeitlichen Verlauf oszillographisch erfaßt werden. Die verwandte Zerreißapparatur wurde bereits beschrieben *H. Käufer* und *W. Christmann* (4). Sie gestattet es, mit einer Genauigkeit von $5 \cdot 10^{-5}$ sec die Beanspruchungsdauer und mit einer Genauigkeit von $\pm$ 10% die beim Zerreißen wirkende Kraft zu bestimmen.

Das Zerreißen des Polyäthylens bei normaler Beanspruchung wurde mit üblichen Zerreißmaschinen bei einer Geschwindigkeit von etwa 100 mm/min durchgeführt, DIN-Normblatt (11).

Die Proben für sämtliche Untersuchungen wurden aus gegossenen Polyäthylen-Platten von gleicher Qualität entnommen. Dabei handelte es sich um technisch hergestelltes Hochdruck-Polyäthylen (Lupolen) mit einem E-Modul um 1200 kg/cm² und einem mittleren Molekulargewicht zwischen 50000 und 60000 und um technisch hergestelltes Niederdruck-Polyäthylen (Hostalen) mit einem E-Modul um 9000 kg/cm² und einem mittleren Molekulargewicht um 100000[1]). Diese Molekulargewichte sind so hoch, daß mit einer Änderung derselben keine wesentlichen Änderungen der Festigkeitseigenschaften mehr zu erwarten sind. Beiden Polyäthylenarten waren 1–1,5% Ruß als Farb- und Stabilisationsmittel zugesetzt.

Die in der *Bichel*-Bombe der direkten Stoßwelleneinwirkung ausgesetzten rechteckigen Proben hatten die Ausmaße von 120 × 50 mm, wobei der Sprengstoff in einer Länge von 40 mm flach in der Mittelachse der Längsrichtung auf die Probe aufgelegt wurde. Bei der Prüfung in der Kurzzeitzerreißapparatur wurden Stäbchen mit rechteckigem Querschnitt von ca. 2,5 × 4,5 mm und einer Länge von 32 mm ausgeschnitten. Um der stoßartigen Beanspruchung Rechnung zu tragen, erwies es sich am geeignetsten, die Enden der Probe nach dem Einbringen mit Siegellack in der Halterung zu verkitten. Für die Prüfung in der normalen Zerreißmaschine wurde der übliche DIN-Stab verwendet.

Die nach den vorgenannten Kurzzeitverfahren beanspruchten Proben wurden röntgenographisch untersucht, wobei von diesen *Debye-Scherrer*-Aufnahmen mit symmetrischer Filmlage und Durchstrahlaufnahmen

[1]) Für die freundliche Vermittlung dieser Proben und für Hinweise sind wir Herrn Dr. *E. Nümann*, Dynamit-Actien-Gesellschaft, Troisdorf, Physikalisches Laboratorium, zu Dank verpflichtet.

mit monochromatischer Strahlung vorgenommen wurden. Als Apparatur diente die „Kristalloflex III" der Firma Siemens-Reiniger-Werke A.G., Erlangen, mit konstanter Gleichspannung und elektronischer Röhrenstromstabilisierung. Als Strahlung diente die nickelgefilterte $K\alpha_1$ mit einer Wellenlänge von 1,539 Å. Da der Radius der verwendeten *Debye-Scherrer*-Kammer 57,3 mm beträgt, entspricht 1 mm auf dem Film einem Ablenkungswinkel von 1°. Bei den Aufnahmen mit der Durchstrahlkammer wurde der Film in einem Abstand von 39 mm von der Probe in der bekannten Weise angebracht. Der Konstanthaltung von Belichtungszeit, Röhrenstrom, Hochspannung, Entwicklungszeit und Entwicklungstemperatur wurde besondere Sorgfalt gewidmet. Als Filmmaterial dienten *Laue*-Filme, die mit Agfa-Röntgenrapidfeinkorn-Entwickler entwickelt wurden.

Die Auswertung des Gesamtfilmes bzw. des Röntgenreflexes wurde mit dem lichtelektrischen Mikrophotometer der Firma Krüss, Hamburg, durchgeführt. Dieses erlaubt die Auswertung im Verhältnis 1 : 1; 1 : 6; 1 : 40 und gibt die relativen Verhältnisse der Schwärzung der *Debye-Scherrer-* und Durchstrahlaufnahmen wieder.

Vergleichende Auswertung des kristallinen Anteils in dem zerrissenen Polyäthylen in Abhängigkeit von der Beanspruchungszeit

Kunststoffe ergeben, wenn sie mit verschiedenen Geschwindigkeiten zerrissen werden, unterschiedliche Bruchbilder. In den hier untersuchten Geschwindigkeitsbereichen ist der Unterschied der Bruchbilder des Polyäthylens besonders ins Auge fallend (Abb. 2).

Die Gegenüberstellung der verschiedenen Bruchbilder zeigt, daß der bei normalen Geschwindigkeiten auftretende, elastische Bruch bei sehr schnellen Geschwindigkeiten, einer Beanspruchungszeit von ca. 10^{-6} sec, in einen spröden Bruch übergeht. Letzterer weist keine durchgehenden Rißlinien mehr auf, sondern ist dadurch gekennzeichnet, daß mehr oder weniger kleine, sehr zackige Bruchbegrenzungslinien vorhanden sind. Beim Bruch mit normalen Geschwindigkeiten tritt noch die bekannte Einschnürung und Dehnung in ganz ausgeprägter Form auf, während der Bruch im Beanspruchungsbereich von etwa 10^{-4} sec eine Mischung zwischen sprödem und elastischem Bruch darzustellen scheint. Die hinter den zackigen Bruchbegrenzungslinien auftretende Zone weist nämlich ein Gebiet größerer Dehnung auf, während die direkte Randzone bereits mehr auf den spröden Bruch hindeutet.

Auf Grund dieser verschiedenartigen Tiefenwirkung beim Zerreißvorgang mit verschiedenen Beanspruchungszeiten war es naheliegend, nicht nur eine röntgenographische Untersuchung des direkten Bruchrandes durchzuführen, sondern die Untersuchung auf eine hinter der Bruchbegrenzung liegende Zone auszudehnen.

Bei röntgenographischen Aufnahmen makromolekularer Stoffe ist zu beachten, daß diese nur teilweise kristallisiert sind. Diese heterogenen Strukturen unterliegen starken Schwankungen durch verschiedene Herstellungsverfahren, durch mechanische Beanspruchungen, Temperaturänderungen usw. und bedingen damit die Verschiedenheit in ihren physikalischen Eigenschaften. Es ist deshalb von strukturtheoretischem und praktischem Interesse, die Kristallinität in Abhängigkeit von bestimmten Einwirkungen zu kennen.

Hierbei ist zu beachten, daß die dreidimensionale, gittermäßige Ordnung des kristallinen Anteils nicht ohne weiteres einer nichtkristallinen, amorphen gegenübergestellt werden darf, da sich letztere wahrscheinlich z. T. auch aus Zuständen aufbaut, die zwischen dem

Abb. 2. Polyäthylen-Prüfstäbe bei verschiedenen Beanspruchungsgeschwindigkeiten gerissen. Die Bruchstellen sind schwach vergrößert.
Die Beanspruchungszeit von ca. 10^{-6} sec entspricht der Stoßwelleneinwirkung, 10^{-4} sec der Explosionseinwirkung mittels Kurzzeitzerreißapparatur und 10^{2} sec der mechanischen Einwirkung mittels normaler Zerreißmaschine

kristallinen und amorphen liegen. Dieses bedingt eine nicht so scharfe Definition ihrer physikalischen Eigenschaften. Der fließende Übergang zwischen kristallinen und nichtkristallinen Anteilen hat außerdem zur Folge, daß Bestimmungsmethoden dieser Anteile bekanntlich keine übereinstimmenden Ergebnisse lieferten.

Hier wurden die röntgenographischen Methoden, die auf dem Vergleich der diffusen Schwärzung verschiedener Aufnahmen oder dem von Reflexen und Untergrund derselben Aufnahme basieren (12–29), zur Auswertung der Röntgendiagramme herangezogen. Diese Verfahren sind genügend bekannt.

Ohne daher auf die vorgenommenen Auswertungen einzugehen, sei nur darauf hingewiesen, daß trotz Anwendung verschiedener Auswertungsmethoden die gleichen relativen Änderungen des kristallinen Anteils erhalten wurden, während die absoluten kristallinen Anteile, wie das bereits aus der Literatur bekannt ist, je nach der angewandten Auswertung schwanken. Da auch die volumetrische Methode ähnlich relative Änderungen der Kristallinität ergibt, wurden im folgenden lediglich die Verhältniszahlen zu der Kristallinität des unbeanspruchten Materials angegeben, d. h. die Kristallinität des unbeanspruchten Niederdruck- bzw. Hochdruck-Polyäthylens wurde jeweils als Bezugswert genommen.

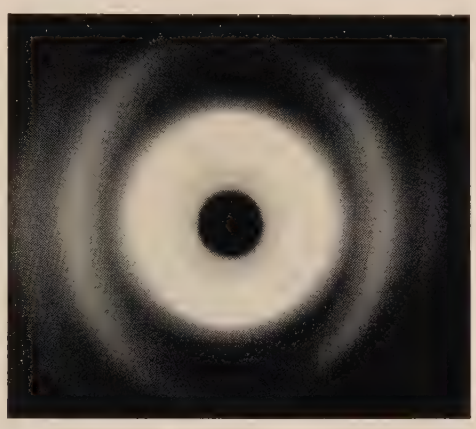

Abb. 3. Hochdruck-Polyäthylen: Stück aus dem unbeanspruchten Bereich des Prüfstabes (entspricht den Diagrammen von unbeanspruchtem Polyäthylen)

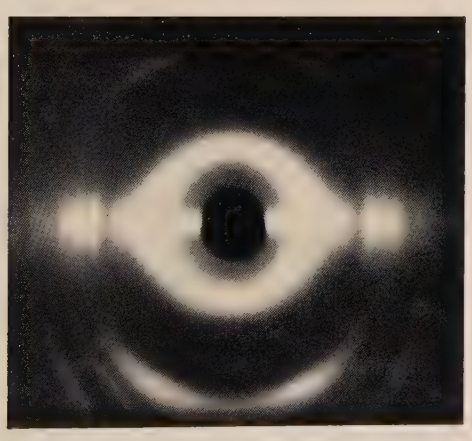

Abb. 4. Hochdruck-Polyäthylen: Probe, die sich von der Bruchstelle etwa 5 mm im noch beanspruchten Bereich befand. Der Zerreißstab war mit der Kurzzeitzerreißapparatur in etwa 10^{-4} sec zerrissen. Die Textur der Probe entspricht etwa den Aufnahmen der Randzone von normal zerrissenen Polyäthylenstäben

Bereits beim vergleichenden Betrachten der einzelnen Röntgendiagramme lassen sich Unterschiede beobachten. Bei gleichen Beanspruchungen sind in diesen Röntgendiagrammen Niederdruck- und Hochdruck-Polyäthylen gegenübergestellt, wobei die Diagramme verschiedene Beanspruchungszonen der Proben erfassen. Es ist jeweils nur eine Aufnahme von unbeanspruchtem Material sowie von Material im Dehnungsbereich beigegeben, obwohl gerade letztere sich bei den verschiedenen Beanspruchungszeiten wesentlich in der Stärke der Textur unterscheiden.

Beim unbeanspruchten Hochdruck-Polyäthylen deutet der starke diffuse Halo und die schwache Ausbildung

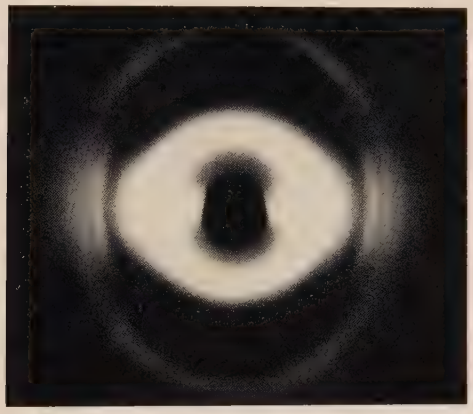

Abb. 5. Hochdruck-Polyäthylen: Bruchstelle eines Zerreißstabes, der in der Kurzzeitzerreißapparatur bei etwa 10^{-4} sec Beanspruchung zerrissen worden ist

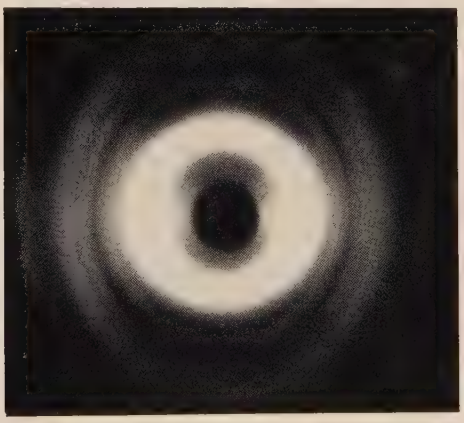

Abb. 6. Hochdruck-Polyäthylen: Bruchstelle einer Probe, die direkt der Stoßwelle einer Detonation ausgesetzt war und bei einer Beanspruchungsgeschwindigkeit von etwa 10^{-6} sec zerstört worden ist

der Reflexe auf einen niedrigen kristallinen Anteil hin (Abb. 3). Beim Reißen mit geringer Geschwindigkeit tritt eine starke Dehnung auf und damit eine Ordnung der kristallinen Bereiche, eine sogenannte Textur. Eine – allerdings etwas schwächere – Textur ist auch noch im Dehnungsbereich bei einer kürzeren Beanspruchung von etwa 10^{-4} sec eindeutig vorhanden (Abb. 4). Die Zone am Bruchrand selbst gibt bei der gleichen kurzzeitig zerrissenen Probe nur noch eine sehr geringe Textur, weist jedoch durch das Vorhandensein schärferer Linien auf eine erhöhte Kristallinität hin (Abb. 5). Erst die durch direkte Einwirkung der Stoßwelle zerstörte Probe zeigt eine Randzone, ohne jede Textur, wobei gleichzeitig eine Verstärkung der einzelnen Reflexe auf Kosten der Halo-Helligkeit zu beobachten ist (Abb. 6).

Beim Niederdruck-Polyäthylen weist bereits bekanntlich der unbeanspruchte Zustand gegenüber dem Hochdruck-Polyäthylen einen höheren kristallinen Anteil auf. Dieses ist aus dem entsprechenden Röntgendiagramm eines unbeanspruchten Niederdruck-Polyäthylens ersichtlich (Abb. 7).

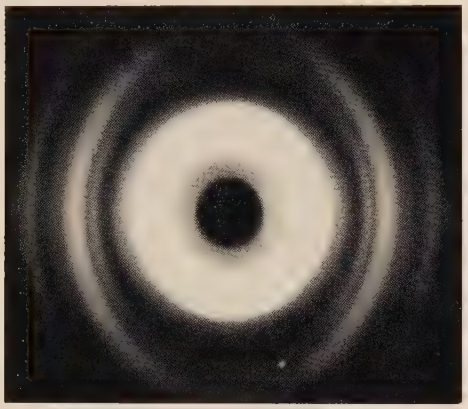

Abb. 7. Niederdruck-Polyäthylen: Probe aus dem unbeanspruchten Teil eines Zerreißstabes (entspricht den Diagrammen von unbeanspruchtem Hochdruck-Polyäthylen)

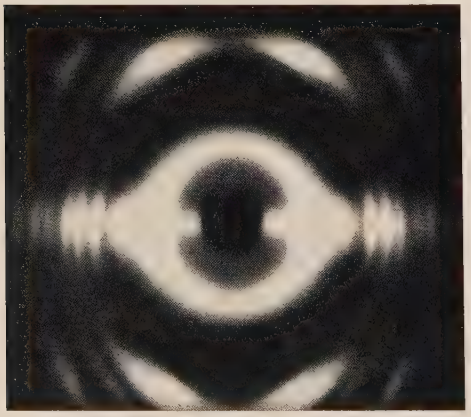

Abb. 8. Niederdruck-Polyäthylen: Probe, die sich von der Bruchstelle etwa 5 mm im noch beanspruchten Bereich befand. Der Zerreißstab war mit der Kurzzeitzerreißapparatur in etwa 10^{-4} sec zerrissen. Die Textur der Probe entspricht etwa den Aufnahmen der Randzone von normal zerrissenen Polyäthylenstäben

Auch hier bildet sich beim Bruch mit langsamer Geschwindigkeit an den die Bruchstellen begrenzenden Dehnungszonen eine starke Textur. Ebenso wie beim Hochdruck-Polyäthylen zeigt sich auch bei einem kurzzeitigeren Zerreißen bei einer Beanspruchung von etwa 10^{-4} sec in einer gewissen Entfernung von der Bruchstelle eine Dehnungszone mit etwas schwächerer Texturausbildung (Abb. 8). Der Bruchrand dieses kurz-

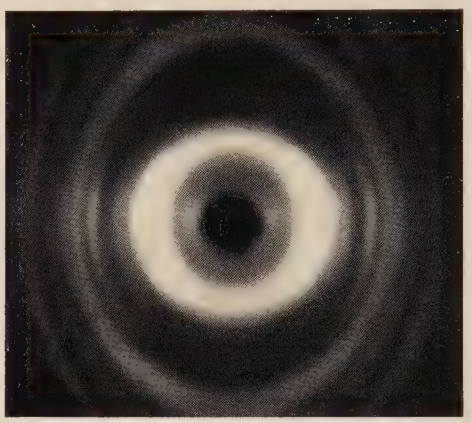

Abb. 9. Niederdruck-Polyäthylen: Bruchstelle eines Zerreißstabes, der in der Kurzzeitzerreißapparatur bei etwa 10^{-4} sec Beanspruchung zerrissen worden ist

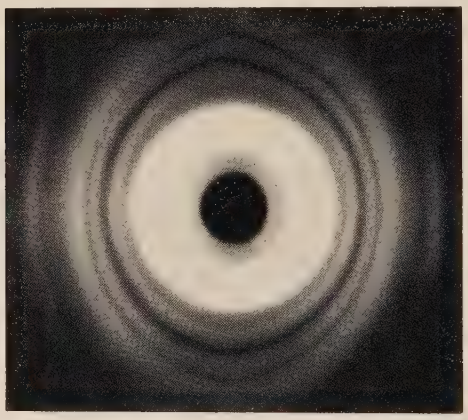

Abb. 10. Niederdruck-Polyäthylen: Bruchstelle einer Probe, die direkt der Stoßwelle einer Detonation ausgesetzt war und bei einer Beanspruchungsgeschwindigkeit von etwa 10^{-6} sec zerstört worden ist

zeitig zerrissenen Polyäthylens weist kaum noch eine Textur auf und läßt auf Grund seiner etwas schwächeren Reflexe im Vergleich zum unbeanspruchten Material nicht mehr auf eine Zunahme, sondern eher auf eine Abnahme der Kristallinität schließen (Abb. 9). Bei direkter Einwirkung des Detonationsstoßes zeigt die Aufnahme der Randzone keinerlei Textur mehr, sondern eine Verschärfung der Reflexe, jedoch deuten die Intensitätsverhältnisse auf eine noch weitere Abnahme des kristallinen Anteils hin (Abb. 10).

Die bei der Auswertung sich ergebenden Kristallinitäten bestätigen das Bild, das beim qualitativen Vergleich der Röntgendiagramme vorhanden ist. Es sei ein Registrierdiagramm, wie es mit dem Mikrophotometer aus einem Röntgendiagramm von Polyäthylen

erhalten wird, beigegeben (Abb. 11). Aus diesem sind neben dem starken Halo auch die verhältnismäßig starke Grundschwärzung, die auf diffuse Streuung zurückzuführen ist, und die Röntgenreflexe des kristallinen Anteils deutlich ersichtlich.

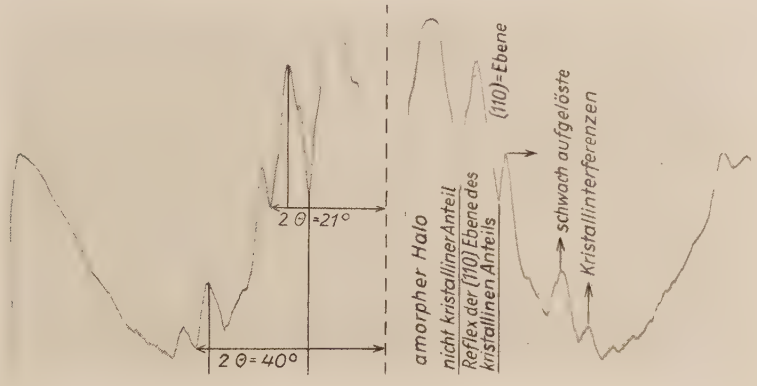

Abb. 11. Photometrisches Auswertungsdiagramm zur Bestimmung der Kristallinität des Polyäthylens

In der folgenden Darstellung sind die sich aus der Auswertung der Registrierkurven ergebenden prozentualen Kristallinitätsänderungen, bezogen auf den unbeanspruchten Zustand für Niederdruck- und Hochdruck-Polyäthylen, in Abhängigkeit von der untersuchten Zone und der Beanspruchungszeit aufgetragen (Abb. 12).

Diese Werte sind in Übereinstimmung mit den Änderungen, die sich aus parallel durchgeführten Dichtemessungen des Polyäthylens ergeben (30–39). In der Einteilung der Darstellung in drei Bereiche, den Sprödbereich, den Texturbereich nebst Übergangszonen und den darauffolgenden Grundzustand, wurde beim Zerreißvorgang jeweils auftretenden Zuständen Rechnung getragen, insofern, als beim langsamen Reißen nur Texturbereich und Grundzustand, beim Reißen mit kürzester Beanspruchungszeit ein größer werdender Sprödbereich vorhanden ist. Die im Texturbereich vorhandene Kristallinität wurde, da bei den vorliegenden Untersuchungen der Sprödbereich zunächst besonders interessierte, noch nicht ausgewertet. Es wurde der vermutliche Kurvenverlauf durch gestrichelt gezeichnete Kurven angedeutet. In der Sprödzone tritt gegenüber dem unbeanspruchten Material beim Hochdruck-Polyäthylen eine wesentliche Erhöhung der Kristallinität, beim Niederdruck-Polyäthylen dagegen eine Verminderung der Kristallinität auf. Dabei ist in der Nähe des Texturbereichs der kristalline Anteil bei beiden Substanzen höher als direkt am Bruchrand.

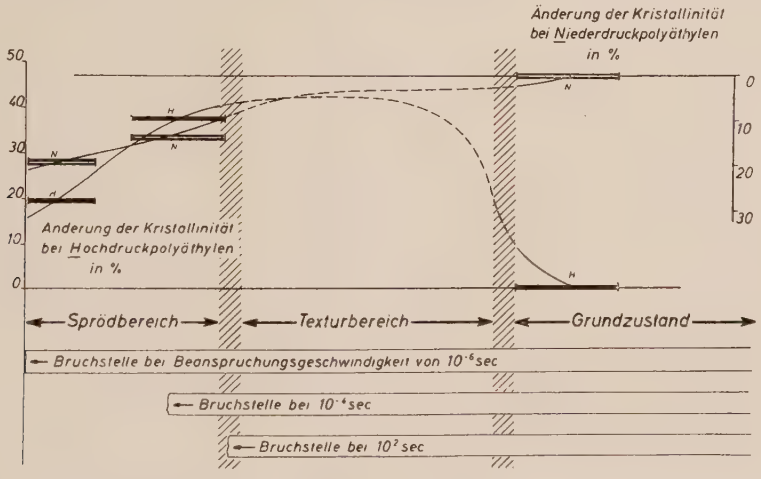

Abb. 12. Schematische Zusammenstellung der Kristallinitätsänderung in Proz. auf den unbeanspruchten Zustand bezogen in Abhängigkeit von der Beanspruchungsgeschwindigkeit. Den jeweils auftretenden Beanspruchungszonen sind Stabbereiche von der Bruchstelle ausgehend schematisch zugeordnet. Die bis jetzt noch nicht gemessenen Werte innerhalb des Texturbereiches wurden durch eine gestrichelte Kurve dargestellt

Eine Diskussion des strukturellen Verhaltens der Polyäthylene bei verschiedenen Beanspruchungszeiten ist aus diesen Ergebnissen nur mit einer wesentlichen Vorsicht möglich, weil der hier ausgewertete kristalline Anteil lediglich den Gesamtwert der kristallinen Bereiche gibt und nichts über ihre Verteilung und ihre einzelne Größe aussagt. Ohne Zweifel ist jedoch die Verteilung dieser kristallinen Bereiche, ihre Größe und eventuell ihr Zusammenhang von ganz wesentlicher Bedeutung für eine umfassendere Beurteilung.

Die Erhöhung des kristallinen Anteils des Hochdruck-Polyäthylens überschreitet zwar nicht die Größe des kristallinen Anteils des Niederdruck-Polyäthylens, ist jedoch so hoch, daß von ihr wesentliche Veränderungen im Verhalten des Polyäthylens erwartet werden können. Bei Beachtung der Tatsache, daß die Reflexe auf den Röntgendiagrammen im Sprödbereich schärfer sind, als dies in den Diagrammen des unbeanspruchten Bereichs der Fall ist (was auf eine Vergrößerung der einzelnen Kristallite hinweist), ist deutlich festzustellen, daß das Hochdruck-Polyäthylen durch ein Ausweichen in einen größeren kristallinen Anteil kurzzeitigen Beanspruchungen auch ohne das Auftreten einer Ausrichtung Widerstand entgegensetzt. Anders ist dies beim Niederdruck-Polyäthylen, bei dem durch eine stoßartige Beanspruchung eindeutig eine nicht unbedingt zu erwartende Erniedrigung des kristallinen Anteils zu beobachten ist (die wohl damit zusammenhängt, daß das Niederdruck-Polyäthylen im Normalzustand bereits einen so hohen kristallinen Anteil aufweist), so daß Beanspruchungen zu keiner weiteren Erhöhung dieses Anteils führen. Trotzdem ist auch beim Niederdruck-Polyäthylen die bereits beim Hochdruck-Polyäthylen beobachtete Verschärfung der Reflexe und damit eine Vergrößerung der einzelnen Kristallite bei kurzzeitiger Beanspruchung zu verzeichnen, so daß auch hier von einem spezifischen Widerstand des Polyäthylens gegen kurzzeitige Beanspruchungen gesprochen werden kann.

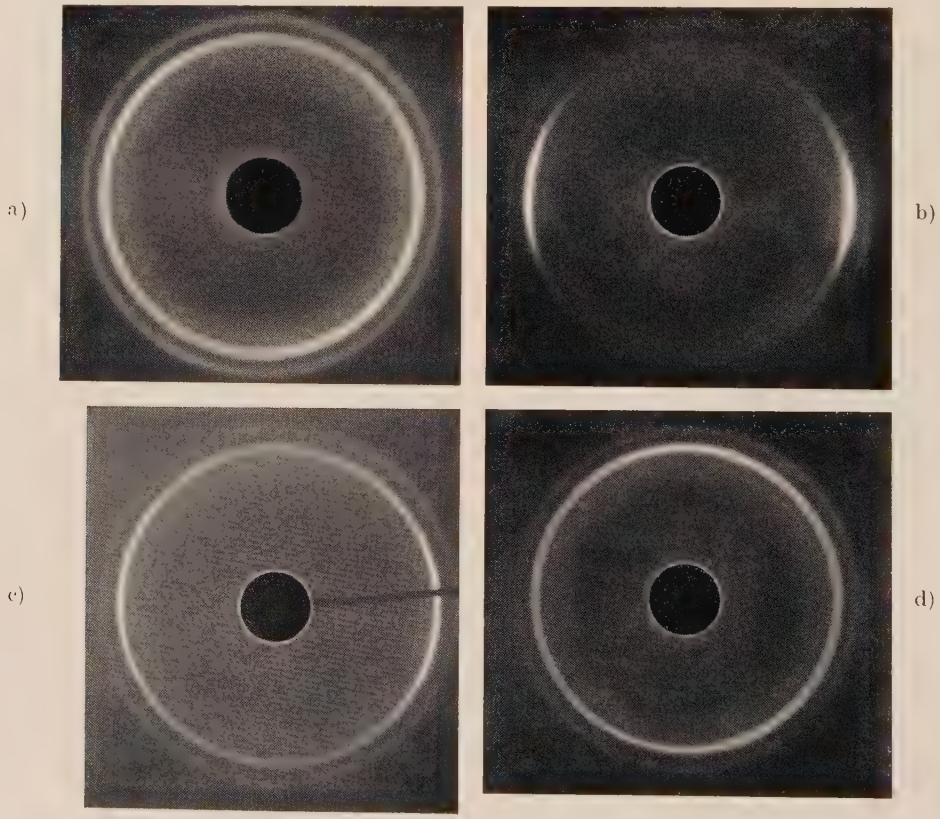

Abb. 13. Durchstrahlaufnahmen von verschieden beanspruchtem Hochdruck-Polyäthylen
a) Stück aus dem unbeanspruchten Bereich des Prüfstabes
b) Probe, die sich von der Bruchstelle etwa 5 mm im noch beanspruchten Bereich befand
c) Probe, die sich etwa 2—3 mm vom Rand entfernt befand
d) Bruchstelle eines Zerreißstabes, der in der Kurzzeitzerreißapparatur zerrissen wurde

Ohne Zweifel besteht also bei beiden untersuchten Polyäthylenen die Tendenz im Sprödbereich, der sich bei stoßartiger Beanspruchung in der Randzone bildet, in einer Annäherung der Größe des kristallinen Anteils, die wahrscheinlich auf der gleichen Molekülform und Zusammensetzung der Polyäthylene begründet ist.

Die vorliegenden Versuche basieren auf *Debye-Scherrer*-Aufnahmen und wurden außerdem durch parallel laufende Dichtemessungen des Polyäthylens kontrolliert. Trotzdem war es naheliegend, die gefundenen Resultate auch durch Auswertung von Aufnahmen, die mit einer anderen Aufnahmetechnik erhalten worden sind, zu erhärten. Es wurden dazu Durchstrahlaufnahmen in einer Röntgenflachkammer hergestellt, die im Prinzip das gleiche Ergebnis wie die diskutierten Aufnahmen brachten. Ohne auf eine Auswertung einzugehen, seien in einem Bild solche Durchstrahl-Röntgendiagramme für das Hochdruckpolyäthylen kurz gezeigt (Abb. 13). Diese Durchstrahlaufnahmen lassen sich sehr anschaulich miteinander vergleichen, ihre Auswertung ergibt jedoch keine neuen Gesichtspunkte.

Gegenüberstellung von Festigkeits- und strukturellem Verhalten

Auf Grund der im vorigen Abschnitt dargelegten Versuchsergebnisse und der daraus gezogenen Folgerungen liegt es nahe, anzunehmen, daß zwischen Beanspruchungsart und struktureller Veränderung des Polyäthylens ein für sein Festigkeitsverhalten charakteristischer Zusammenhang besteht. Auf einen solchen Zusammenhang weisen schon die unterschiedlichen Bruchbilder hin, in denen zum Teil trotz einer sehr kurzzeitigen Beanspruchung noch ein Texturbereich neben einer Sprödbruchzone in Erscheinung tritt.

Wenn das strukturelle Verhalten der Probe einen Einfluß auf die Zugfestigkeit des Materials hat, dann ist primär das strukturelle Verhalten in der Bruchzone vor und während des Bruches maßgebend. Daher wurde in den folgenden Betrachtungen jeweils ausschließlich der Kristallinitätsgrad der Randzone, ohne Bezugnahme auf die im vorigen Abschnitt verwandte Zoneneinteilung, herangezogen. Die Kristallinitätsänderung wurde nicht nur mit den Zugfestigkeiten, die mit der bereits beschriebenen Kurzzeit-Apparatur (4), sondern auch mit denen, die einerseits von *St. Strella* und *L. Gilman* (5) und andererseits nach den üblichen DIN-Methoden (11) gemessen worden sind, in Zusammenhang gebracht. Wiederum konnte nicht auf die unterschiedliche Größe der Kristallite, wie sie in der verschiedenen Schärfe und Breite der Reflexe zum Ausdruck kam, Rücksicht genommen werden.

Bei einer solchen vorsichtigen Zuordnung der Kristallinität des Polyäthylens zu den Zugfestigkeiten bei verschiedenen Beanspruchungszeiten (Abb. 14) ist es interessant, daß in beiden Fällen ein linearer Zusammenhang zwischen Kristallinitätsänderung und Zugfestigkeit zu bestehen scheint. Obwohl letztere

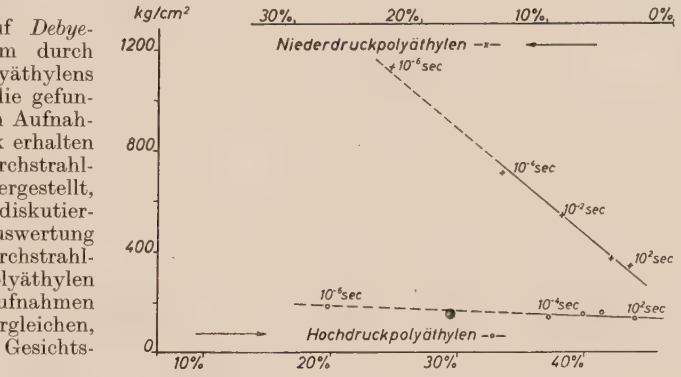

Abb. 14. Zusammenhang zwischen Kristallinitätsänderung in der Bruchzone und Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Beanspruchungszeit

für den Bereich kürzester Beanspruchungszeiten nicht meßbar war, kann bei Existenz eines solchen linearen Zusammenhangs aufgrund der Kristallinitätsänderung auf eine Zugfestigkeit bei der kürzesten Beanspruchungszeit von ca. 10^{-6} sec geschlossen werden. Obwohl natürlich die Definition einer Zugfestigkeit bei derart kürzesten Zeiten bis zu einem gewissen Grad problematisch ist, sei auf diesen Punkt nicht näher eingegangen, sondern einfach eine rein formale Extrapolation vorgenommen, die mit Hilfe der gestrichelten Kurventeile eingezeichnet ist. Es ergeben sich dabei Zugfestigkeiten, die ebenfalls erhalten werden, wenn die Kurven der Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Beanspruchungszeit in Abb. 1 auf ca. 10^{-6} sec extrapoliert werden. Diese Übereinstimmung läßt den Schluß zu, daß die so abgeschätzten Zugfestigkeiten bei Beanspruchung durch eine Stoßwelle reell sind.

Für das angewandte Hochdruck-Polyäthylen ergibt sich bei einer Beanspruchungszeit von ca. 10^{-6} sec eine Zugfestigkeit von ca. 185 kg/cm² und für das angewandte Niederdruck-Polyäthylen bei der gleichen Beanspruchungszeit eine Zugfestigkeit von ca. 1100 kg/cm².

In Abb. 14 ist in horizontaler Richtung vom Ursprung aus die prozentuale Zunahme der Kristallinität des Hochdruck-Polyäthylens und in der entgegengesetzten Richtung die prozentuale Abnahme des Niederdruck-Polyäthylens aufgetragen. Der Ursprung dieser Niederdruck-Poyläthylen-Skala ist dabei so gelegt, daß er ungefähr zu der Hochdruck-Polyäthylen-Skala im Verhältnis der absoluten Kristallinitäten liegt.

Die Tatsache, daß bei dieser Anordnung die beiden Polyäthylene Geraden mit gleichem Richtungssinn aufweisen, zeigt, daß sich prinzipiell die Polyäthylene bei unterschiedlichen Beanspruchungen gleich verhalten. Eine Abnahme der Kristallinität bei kürzer werdender Beanspruchung hat eine Erhöhung der Zugfestigkeit zur Folge. Da jedoch beim Hochdruck-Polyäthylen der unbeanspruchte Zustand einen wesentlich geringeren kristallinen Anteil gegenüber dem beanspruchten aufweist, dagegen beim Niederdruck-Polyäthylen der kristalline Anteil im unbeanspruchten Zustand am höchsten ist, scheint bei beiden Polyäthylenen ein differenzierter Mechanismus des strukturellen Verhaltens vorzuliegen. Inwieweit die wesentlich stärkere Steigerung der Zugfestigkeit bei kurzzeitigen Beanspruchungszeiten von Niederdruck-Polyäthylen damit zusammenhängt, daß aus einem Stoff mit einem hohen kristallinen Anteil durch kurzzeitige Beanspruchung ein widerstandsfähigeres Kristallitgefüge entsteht, läßt sich aus den vorliegenden Untersuchungen noch nicht eindeutig sagen. Des weiteren steht noch die Frage offen, ob es sich bei diesem Zusammenspiel zwischen strukturellem Verhalten und der Festigkeit um eine Erscheinung handelt, die ausschließlich beim Polyäthylen auftritt, oder ob es sich um einen allgemeinen Zusammenhang handelt?

Die in der Arbeit von *A. Perry* (9) dargelegten Untersuchungen verschiedener hochpolymerer Stoffe, auf die eine Stoßwelle einwirkt, lassen mit den hier vorliegenden Ergebnissen an Polyäthylenen eine Übereinstimmung erkennen. Die darin beobachtete verhältnismäßig hohe Dämpfung der Stoßwelle erklärt sich durch die starke Energieabsorption bei der beobachteten Änderung des strukturellen Gefüges des Polyäthylens. Die Tatsache, daß in der obengenannten Arbeit solche Beobachtungen auch für andere Materialien gemacht worden sind, lassen unter anderem die Annahme zu, daß die hier gefundenen Zusammenhänge nicht ausschließlich auf das hier untersuchte Polyäthylen beschränkt sind. Dies soll in weiteren Untersuchungen noch geprüft werden.

Zusammenfassung

Die Erscheinung, daß die Zugfestigkeit von Stoffen, vor allem im kurzzeitigen Beanspruchungsbereich von der Beanspruchungszeit abhängt, wird an Polyäthylenen als Modellsubstanz in der Weise untersucht, daß von den beanspruchten zerrissenen Proben von Zonen in der Nähe des Bruchrandes röntgenographisch aus *Debye-Scherrer*- und Flachkammer-Durchstrahl-Aufnahmen ihre Kristallinität abgeschätzt wird. Die verwendeten untersuchten Proben sind einerseits mit einer normalen Zerreißmaschine mit einer Beanspruchungszeit von ca. 10^2 sec und einer speziell entwickelten Kurzzeitzerreißapparatur (4) mit einer Beanspruchungszeit in der Größenordnung von 10^{-4} sec sowie andererseits durch die direkte Einwirkung der Stoßwelle einer Sprengstoffdetonation in ca. 10^{-6} sec auf die zu prüfende Probe erhalten worden. Diese festgestellte Kristallinitätsänderung wird durch zusätzlche Dichtemessungen unterbaut und mit den unterschiedlichen Bruchbildern in Zusammenhang gebracht.

Die bei normalen Beanspruchungen auftretende Ausbildung einer Ordnung der kristallinen Anteile, einer sogenannten Textur, tritt zwar bei einer kurzzeitigeren Beanspruchung auch noch auf, wird jedoch am Bruchrand direkt von einer kleineren spröden Zone abgelöst. Bei kurzzeitigsten Beanspruchungen, die sich durch die direkte Einwirkung einer Stoßwelle erreichen lassen, tritt eine weitere Vergrößerung dieser spröden Zone auf. Diese, den mehr spröden Bruch bewirkende Zone weist dabei noch unterschiedliche Kristallinitäten zwischen Bruchrand und Begrenzung auf, die bei den einzelnen Beanspruchungsarten gegenübergestellt werden.

Während dabei Niederdruck-Polyäthylen mit seinem relativ hohen kristallinen Anteil eine gewisse Verminderung des kristallinen Anteils zeigt, zeichnet sich Hochdruck-Polyäthylen mit seinem erheblich niedrigeren kristallinen Anteil durch eine Erhöhung desselben aus. Interessanterweise ist damit in den spröden Zonen beider Polyäthylene der kristalline Anteil größenordnungsmäßig gleich, und ihr Verlauf ist in dieser Zone im gleichen Sinne. Eine Verschärfung der Röntgenreflexe läßt auf eine Vergrößerung der Kristallite schließen. Der Erniedrigung des kristallinen Anteils beim Niederdruck-Polyäthylen steht eine beträchtlich größere Erhöhung der Zugfestigkeit gegenüber als das beim Hochdruck-Polyäthylen bei der Erhöhung seiner Kristallinität der Fall ist. Hier ist nur eine verhältnismäßig geringe Erhöhung der Zugfestigkeit zu beobachten.

Auf Grund der Änderung der Kristallinität läßt sich eine Zugfestigkeit der Polyäthylene bei kürzester Beanspruchungszeit von ca. 10^{-6} sec, bei der eine solche bis jetzt noch nicht direkt gemessen wurde, abschätzen, wobei allerdings die Definition einer Zugfestigkeit bei solchen kurzen Zeiten problematisch ist. Die sich ergebende Zugfestigkeit für Hochdruck-Polyäthylen von ca. 185 kg/cm² sowie für das Niederdruck-Polyäthylen von ca. 1100 kg/cm² deutet darauf hin, daß auch in diesem Bereich kürzester Beanspruchung noch kein Abfall der Zugfestigkeit vorhanden ist. Die gefundenen Werte lassen sich durch Extrapolation der Kurven im Zugfestigkeits-Beanspruchungszeit-Diagramm bestätigen.

Die von *A. Perry* festgestellte, starke Dämpfung einer Stoßwelle in Polyäthylen konnte durch diesen Versuch insofern gedeutet werden, als bei der kurzzeitigen Einwirkung eine Änderung des strukturellen Gefüges des Polyäthylens stattfindet, wobei eine beträchtliche Minderung der Energie der Stoßwelle auftritt. Dies führt zu einer sogenannten spröden Zone, die je kurzzeitiger die Einwirkung ist, um so stärker in Erscheinung tritt.

Inwieweit aus diesen Versuchen auf ein ähnliches Festigkeitsverhalten bei anderen Stoffen bei Einwirkung der Stoßwelle einer Sprengstoffdetonation geschlossen werden kann, sollen weitere Untersuchungen zeigen.

Schrifttum

1) *Giesmann, E. J.*, Z. Fertigungstechn. **5**, 9, 401 (1955).

2) *Eder, F. X.*, Exper. Techn. Physik **1**, 2, 35 (1953).

3) *Dorsey, J.* und Mitarb., ASTM Bulletin No. 211, 34–37 (1956).
4) *Käufer, H.*, Nobelhefte **1**, Januar, 20 (1957); *A. Berthmann*, Nobelhefte **1**, Januar 2 (1957); *H. Käufer*, u. *W. Christmann*, Kolloid-Z. **152**, 18–23 (1957).
5) *Strella, St.* u. *L. Gilman*, Modern Plastics (1957), 158.
6) *Richart, K.* u. *E. Gaube*, Kunststoffe **46**, 262 (1956); *E. Grams* u. *E. Gaube*, Ang. Chem. **1957**, Nr. 19/20, 548.
7) *Kaiser, P.*, Kolloid-Z. **152**, 1 (1957).
8) *Fried, B.* u. *N. H. Shoup*, Proc. II, US. Nat. Congr. Appl. Mech., ASME 477/483 (1954).
9) *Perry, H. A.*, SPE J. **12**, 7, 1316, 48 (1956).
10) *Bichel, C. E.*, Z. f. ges. Schieß- Sprengstoffw. **19**, 365 (1908).
11) DIN-Normblatt 53511.
12) *Field, J. E.*, J. Appl. Physics **12**, 23 (1941).
13) *Hermanns, P. H.* u. *A. Weidinger*, J. Appl. Physics **19**, 491 (1948),
14) *Hermanns, P. H.* u. *A. Weidinger*, Kolloid-Z. **115**, 103 (1949).
15) *Hermanns, P. H.* u. *A. Weidinger*, Bull. Soc. Chim. Belgique **57**, 123 (1948).
16) *Kratky, O., F. Schloßberger* u. *A. Sekora*, Z. Elektrochem. **48**, 409 (1942).
17) *Goppel, J. M.*, Appl. Sci. Res. (A) **1**, 18 (1947).
18) *Arlmann. J. J.*, Appl. Sci. Res. (A) **1**, 347 (1947).
19) *Hermanns. P. H.* und *A. Weidinger*, J. Polymer Sci. **4**, 135 (1949).
20) *Kast, W.* u. *R. Flaschner*, Kolloid-Z. **111**, 6 (1948).
21) *Hermanns, P. H.* u. *O. Kratky* u. *R. Freer*, Kolloid-Z. **111**, 30 (1941).
22) *Kratky, O.* u. *A. Sekora*, Kolloid-Z. **108**, 169 (1944).
23) *Kast, W., L. Flaschner* u. *E. Winkler*, Kolloid-Z. **111**, 1 (1948).
24) *Hermanns. P. H.*, Kolloid-Z. **120**, 3 (1951).
25) *Krimm, S.* u. *A. V. Tobolsky*, J. Polymer. Sci. **7**, 57 (1951).
26) *Krimm, S.* u. *A. V. Tobolsky*, Text. Res. J. **21**, 805 (1951).
27) *Krimm, S.*, J. phys. Chem. **57**, 14 (1953).
28) *Bryant, W. M. D., C. T. Tordella* u. *R. H. H. Pierole*, 118; Meeting Amer. Chem. Soc. (Chicago 1950).
29) *Hoffmann, K.*, Angew. Chem. **22**, 711 (1954).
30) *Kolb, H. G.* u. *E. F. Izard*, J. appl. Physics **20**, 571 (1949).
31) *Boyer, R. F., R. I. Spencer* u. *R. M. Wiley*, J. Polymer Sci. **1**, 249 (1946).
32) *Tessler, S., N. F. Woodberry* u. *H. Mark*, J. Polymer. Sci. **1**, 437 (1946).
33) *Keller, A., R. G. Seiter* u. *L. B. Morgan*, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **247**, 1 (1954).
34) *Allen, P. W.*, Trans. Faraday Soc. **48**, 1178 (1952).
35) *Cobbs, W. H.* u. *R. L. Burton*, J. Polymer Sci. **10**, 275 (1953).
36) *Hunter, E.* u. *W. G. Oakes*, Trans. Faraday Soc. **41**, 49 (1945).
37) *Überreiter, K.* u. *H. G. Orthmann*, Kolloid-Z. **128**, 125 (1952).
38) *Rainer, H. G., R. B. Richards* u. *H. Ryder*, Trans. Faraday Soc. **41**, 56 (1945).
39) *Dole, M., W. R. Hettinger, N. R. Larson* u. *J. A. Wethington*, J. chem. Physics **20**, 78 (1952).

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Zur phänomenologischen Theorie der Visko-Elastizität

IV. Die lineare Theorie der Relaxation isotroper Medien

Von Siegfried Kästner

Mit 6 Abbildungen und 9 Tabellen

(Eingegangen am 27. Juli 1957)

1. Einleitung

Aufbauend auf Untersuchungen von *Simha* (1), *Alfrey* (2), *Meixner* (3) und *Biot* (4) wurde in einer früheren Arbeit (5) ein Beitrag zur linearen Theorie des Relaxationsverhaltens anisotroper Medien geliefert. Dabei zeigte es sich, daß die visko-elastischen Eigenschaften aniostroper Stoffe ganz allgemein durch einen Tensor vierter Stufe beschrieben werden, der je nach Darstellung von der Zeit, der Frequenz oder der Spektralfrequenz abhängig ist. Dieser Tensor weist eine dreifache Symmetrie auf und besitzt 21 unabhängige Komponenten. Im Rahmen der Relaxationstheorie sind insgesamt sechs Tensoren dieser Form von Bedeutung. Jeder von ihnen charakterisiert vollständig die visko-elastischen Eigenschaften des betrachteten Stoffes, und falls einer davon bekannt ist, können die anderen fünf durch Rechnung bestimmt werden.

Ganz analog dem skalaren Fall (6) gliedert sich die tensorielle Theorie zunächst nach *Art* der Erregung in die *Gruppen Retardation* und *Relaxation*[1]). Im ersten Fall erscheint die Spannung als erregende Ursache, im zweiten Fall die Deformation. Jeder Gruppe sind drei Tensoren zugeordnet. Innerhalb der Gruppen erfolgt eine weitere Aufspaltung nach der *Form* der Erregung. Sowohl aus theoretischen Erwägungen als auch aus praktischen Gesichtspunkten sind hierbei nur zwei Erregungsformen von Bedeutung. Das sind einmal sprungförmige und zum anderen sinusförmige Ursachen. Im

[1]) Hierbei ist Relaxation im engeren Sinne gemeint. Man vergleiche hierzu Fußnote 1 von (5).

ersten Fall sind Deformation und Spannung durch den zeitabhängigen *Fundamentaltensor* verkoppelt, während im zweiten Fall der komplexe *Modultensor* auftritt, der von der Frequenz abhängig ist. Obwohl diese beiden Tensoren über spezielle Erregungsformen definiert sind, gestatten sie durch Anwendung des *Boltzmann*schen Superpositionsprinzips die Lösung auch für beliebigen zeitlichen Verlauf der Erregung anzugeben. Darin kommt zum Ausdruck, daß Fundamental- und Modultensor das visko-elastische Verhalten vollkommen beschreiben. Eine Integraldarstellung dieser beiden Größen führt schließlich auf den *Spektraltensor*, der eine von der speziellen Erregungsform unabhängige Charakterisierung des zugrunde liegenden Mediums ermöglicht.

Einen wichtigen Spezialfall der allgemeinen tensoriellen Theorie stellt der isotrope Körper dar. Er soll im folgenden behandelt werden. Bei ihm reduzieren sich die 21 Tensorkomponenten auf zwei unabhängige Größen. Unter Verwendung des Metriktensors ist es hierbei möglich, das visko-elastische Verhalten des isotropen Körpers durch zwei *skalare* Funktionen darzustellen, die wiederum von der Zeit, der Frequenz oder der Spektralfrequenz abhängig sind. Ganz analog der allgemeinen Theorie unterscheidet man hierbei im einzelnen die Fundamental-, Modul- und Spektralfunktionen. Die zeitabhängigen *Fundamentalfunktionen* stellen den Zusammenhang zwischen Deformation und Spannung bei sprungförmiger Erregung her, die von der Frequenz abhängigen, komplexen *Modulfunktionen* treten bei sinusförmiger Erregung in Erscheinung, und die *Spektralfunktionen* geben eine von der speziellen Erregungsform unabhängige Darstellung des Relaxationsverhaltens isotroper Medien.

Bisher wurden die visko-elastischen Eigenschaften isotroper Stoffe von *Skudrzyk* (7), *Sips* (8), *Mandel* (9) und *Schwarzl* (10) behandelt.

Skudrzyk betrachtet eine lineare Differentialgleichung beliebig hoher Ordnung zwischen den Deformations- und Spannungskomponenten und diskutiert das Verhalten für harmonische Schwingungen. Er untersucht die verschiedenen Wellen- und Schwingungsarten und zeigt, daß zwischen den Modulfunktionen die gleichen Zusammenhänge bestehen wie zwischen den entsprechenden Konstanten der Elastizitätstheorie.

Sips geht von den Fundamentalfunktionen der Retardation aus und gelangt nach Anwendung der *Laplace*-Transformation zur Behandlung periodischer Vorgänge. In diesem Zusammenhang beweist er, daß die bekannte, für rein-elastische Medien abgeleitete Aussage über die Existenz und Eindeutigkeit der Lösung jedes dynamischen Problems bei vorgegebenen Rand- und Anfangswerten auch für visko-elastische Stoffe Gültigkeit besitzt. Bei Vernachlässigung makroskopischer Trägheitseffekte lassen sich die Vorgänge in visko-elastischen Medien mit Hilfe der *Laplace*-Transformation sogar auf die Elastostatik zurückführen. In der Anwendung betrachtet er schließlich noch einige spezielle Deformationsvorgänge, wie einfache Dehnung, isotrope Kompression, reine Scherung und Biegung.

Mandel nimmt ebenfalls von den Fundamentalfunktionen der Retardation seinen Ausgang und behandelt anschließend Wellenvorgänge.

Schwarzl erweitert die Aussagen von *Sips* auf den Fall, daß die Spannung als erregende Ursache vorgegeben ist, indem er Fundamentalfunktionen der Relaxation einführt. Außerdem untersucht er die Zusammenhänge zwischen den bei reiner Scherung, isotroper Kompression und einfacher Dehnung auftretenden effektiven Fundamentalfunktionen. Schließlich diskutiert er den charakteristischen Verlauf der Materialfunktionen bei hochpolymeren Substanzen.

Im folgenden werden die vollständigen Grundbeziehungen des Relaxationsverhaltens isotroper Medien angegeben. Danach werden kurz die schon erwähnten einfachen Deformationsvorgänge diskutiert, bei denen sich die mathematischen Beziehungen auf die bekannten Gleichungen der skalaren Theorie (6) reduzieren. In diesem Zusammenhang wird erläutert, wie neben den „elementaren" Fundamental-, Modul- und Spektralfunktionen noch gewisse „effektive" Größen gleicher Art eingeführt und eindeutig bekannten Konstanten der Elastizitätstheorie zugeordnet werden können. Zum Schluß wird auf die bei der Relaxationstheorie isotroper Medien auftretenden Stoffklassen eingegangen.

Voraussetzung für die Anwendung der linearen Theorie ist die Gültigkeit des *Boltzmann*schen Superpositionsprinzips. Die folgenden Ausführungen gelten außerdem nur für den Fall, daß keine mikroskopischen Trägheitseffekte wirksam sind. Schließlich wird vorausgesetzt, daß sämtliche auftretenden Zustandsänderungen isotherm oder daß sie alle adiabatisch verlaufen. Es wird die Schreibweise des allgemeinen Tensorkalküls (11, 12) verwendet, die eine vom speziellen Koordinatensystem unabhängige Darstellung ermöglicht.

2. Die Beziehungen zwischen Deformations- und Spannungstensor bei rein-elastischen Festkörpern

Ganz analog der Ableitung der allgemeinen tensoriellen Theorie soll zunächst das bekannte Verhalten rein-elastischer Medien (11) kurz behandelt werden, da sich hierbei wichtige Hinweise auf die geometrische Struktur der charakteristischen Funktionen der Theorie der Relaxation ergeben.

Es werde zunächst von den Grundbeziehungen des *anisotropen* Körpers ausgegangen. Der Zusammenhang zwischen dem Deformationstensor $D_{\varkappa\lambda}$ und dem Spannungstensor $S_{\varkappa\lambda}$ wird bei vorgegebener Spannung durch einen Tensor vierter Stufe $E^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ vermittelt.

Tabelle 1. Beziehungen zwischen den charakteristischen Konstanten des rein-elastischen isotropen Körpers

		E_1, E_2	$\bar{E}_1, \bar{E}_2$	μ, λ	E, ν	G, K	J, B	S, C
E_1		E_1	$\frac{1}{\bar{E}_1}$	$\frac{1}{2\mu}$	$\frac{1+\nu}{E}$	$\frac{1}{2G}$	$\frac{J}{2}$	$\frac{1}{2S}$
E_2		E_2	$\frac{\bar{E}_2}{\bar{E}_1(\bar{E}_1+3\bar{E}_2)}$	$\frac{\lambda}{2\mu(2\mu+3\lambda)}$	$\frac{\nu}{E}$	$\frac{3K-2G}{18GK}$	$\frac{3J-2B}{18}$	$\frac{C-2S}{2S(3C-4S)}$
$\bar{E}_1$		$\frac{1}{E_1}$	$\bar{E}_1$	2μ	$\frac{E}{1+\nu}$	$2G$	$\frac{2}{J}$	$2S$
$\bar{E}_2$		$\frac{E_2}{E_1(E_1-3E_2)}$	$\bar{E}_2$	λ	$\frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}$	$\frac{3K-2G}{3}$	$\frac{3J-2B}{3JB}$	$C-2S$
μ	*Lamé*sche Moduln	$\frac{1}{2E_1}$	$\frac{\bar{E}_1}{2}$	μ	$\frac{E}{2(1+\nu)}$	G	$\frac{1}{J}$	S
λ		$\frac{E_2}{E_1(E_1-3E_2)}$	$\bar{E}_2$	λ	$\frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}$	$\frac{3K-2G}{3}$	$\frac{3J-2B}{3JB}$	$C-2S$
E	*Young*scher Modul	$\frac{1}{E_1-E_2}$	$\frac{\bar{E}_1(\bar{E}_1+3\bar{E}_2)}{\bar{E}_1+2\bar{E}_2}$	$\frac{\mu(2\mu+3\lambda)}{\mu+\lambda}$	E	$\frac{9GK}{G+3K}$	$\frac{9}{3J+B}$	$\frac{S(3C-4S)}{C-S}$
ν	*Poisson*sches Verhältnis	$\frac{E_2}{E_1-E_2}$	$\frac{\bar{E}_2}{\bar{E}_1+2\bar{E}_2}$	$\frac{\lambda}{2(\mu+\lambda)}$	ν	$\frac{3K-2G}{2(G+3K)}$	$\frac{3J-2B}{2(3J+B)}$	$\frac{C-2S}{2(C-S)}$
G	Schermodul	$\frac{1}{2E_1}$	$\frac{\bar{E}_1}{2}$	μ	$\frac{E}{2(1+\nu)}$	G	$\frac{1}{J}$	S
K	Kompressionsmodul	$\frac{1}{3(E_1-3E_2)}$	$\frac{\bar{E}_1+3\bar{E}_2}{3}$	$\frac{2\mu+3\lambda}{3}$	$\frac{E}{3(1-2\nu)}$	K	$\frac{1}{B}$	$\frac{3C-4S}{3}$
J	Schernachgiebigkeit	$2E_1$	$\frac{2}{\bar{E}_1}$	$\frac{1}{\mu}$	$\frac{2(1+\nu)}{E}$	$\frac{1}{G}$	J	$\frac{1}{S}$
B	Kompressionsnachgiebigkeit	$3(E_1-3E_2)$	$\frac{3}{\bar{E}_1+3\bar{E}_2}$	$\frac{3}{2\mu+3\lambda}$	$\frac{3(1-2\nu)}{E}$	$\frac{1}{K}$	B	$\frac{3}{3C-4S}$
S	Scherwellenmodul	$\frac{1}{2E_1}$	$\frac{\bar{E}_1}{2}$	μ	$\frac{E}{2(1+\nu)}$	G	$\frac{1}{J}$	S
C	Kompressionswellenmodul	$\frac{E_1-2E_2}{E_1(E_1-3E_2)}$	$\bar{E}_1+\bar{E}_2$	$2\mu+\lambda$	$\frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)}$	$\frac{4G+3K}{3}$	$\frac{3J+4B}{3JB}$	C

$$D_{\varkappa\lambda} = E^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda} S_{\mu\nu} .^{2)} \qquad [1]$$

Sind andererseits die Deformationen bekannt, werden die Spannungen durch den Tensor $E^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ gewonnen.

$$S_{\varkappa\lambda} = \bar{E}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda} D_{\mu\nu} . \qquad [2]$$

Aus der Beziehung

$$E^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda} \bar{E}^{\varrho\sigma}_{\mu\nu} = \delta^{\varrho}_{\varkappa} \delta^{\sigma}_{\lambda} \qquad [3]$$

kann man $E^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ berechnen, falls $\bar{E}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ vorgegeben ist, oder umgekehrt.

Beim isotropen Körper haben die Tensoren $E^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ und $\bar{E}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda}$ folgende spezielle Gestalt:

$$E^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda} = E_1 \delta^{\mu}_{\varkappa} \delta^{\nu}_{\lambda} - E_2 g_{\varkappa\lambda} g^{\mu\nu} \qquad [4]$$

$$\bar{E}^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda} = \bar{E}_1 \delta^{\mu}_{\varkappa} \delta^{\nu}_{\lambda} + \bar{E}_2 g_{\varkappa\lambda} g^{\mu\nu} . \qquad [5]$$

Dabei sind E_1, E_2, $\bar{E}_1$, $\bar{E}_2$ positive skalare Konstanten, $\delta^{\lambda}_{\varkappa}$ ist der Einheitstensor und $g_{\varkappa\lambda}$ der Metriktensor. Werden die Beziehungen [4], [5] in die Gleichungen [1], [2] eingesetzt, erhält man schließlich folgenden einfachen Zusammenhang zwischen Deformations- und Spannungstensor:

$$D_{\varkappa\lambda} = E_1 S_{\varkappa\lambda} - E_2 S_{\mu}{}^{\mu} g_{\varkappa\lambda} \qquad [6]$$

$$S_{\varkappa\lambda} = \bar{E}_1 D_{\varkappa\lambda} + \bar{E}_2 D_{\mu}{}^{\mu} g_{\varkappa\lambda} . \qquad [7]$$

Untersucht man die Beziehung [3] beim isotropen Körper, so findet man, daß sie auf zwei einfache Gleichungen führt:

$$E_1 \bar{E}_1 = 1 \qquad [8]$$

$$(E_1 - 3 E_2)(\bar{E}_1 + 3 \bar{E}_2) = 1 . \qquad [9]$$

Daraus ergibt sich, daß von den zwei Konstantenkombinationen E_1, E_2 und $E_1 - 3 E_2$, $\bar{E}_1 + 3 \bar{E}_2$ nur jeweils eine Größe frei wählbar ist. Der rein-elastische isotrope Körper wird also durch *zwei* Konstanten bestimmt.

Je nach Beanspruchungsart werden ganz verschiedene Konstantenpaare zur Kennzeichnung verwendet. Tabelle 1 zeigt den Zusammenhang zwischen E_1, E_2, $\bar{E}_1$, $\bar{E}_2$ und den am häufigsten benutzten Konstantenpaaren: *Lamé*sche Moduln μ, λ, *Young*scher Modul und *Poisson*sches Verhältnis E, ν, Scher- und Kompressionsmodul G, K, Scher- und Kompressionsnachgiebigkeit J, B, sowie Scherwellen- und Kompressionswellenmodul S, C. Wie schon *Skudrzyk* (7) gezeigt hat, besitzen die in Tabelle 1 dargestellten Beziehungen auch für visko-elastische Medien Bedeutung, wovon noch Gebrauch gemacht werden wird.

3. Die Beziehungen zwischen Deformations- und Spannungstensor bei relaxierenden Stoffen

Wird bei den Fundamental-, Modul- und Spektraltensoren der Relaxationstheorie anisotroper Medien (5) eine den Gln. [4] und [5] entsprechende Isotropiebedingung eingeführt, so folgen aus der allgemeinen Theorie unmittelbar sämtliche Grundbeziehungen des Relaxationsverhaltens isotroper Stoffe. Die Ergebnisse werden im folgenden in gedrängter Form angegeben.

An mathematischen Hilfsmitteln werden hierbei neben dem allgemeinen Tensorkalkül (11, 12) die *Laplace*- und *Stieltjes*transformation (13, 14) verwendet. Zur Abkürzung wird die Ableitung einer Funktion durch einen darüber gesetzten Punkt gekennzeichnet. Formeln, in denen die Größe ε auftritt, sind als Grenzwert ε gegen Null aufzufassen. Eine Zusammenstellung sämtlicher benutzten Symbole befindet sich am Schluß der Arbeit.

Die Tabellen 2 und 3 zeigen zunächst den Zusammenhang zwischen Deformation und Spannung bei sprungförmiger und sinusförmiger Erregung. Im ersten Fall sind Ursache und Wirkung durch zwei zeitabhängige *Fundamentalfunktionen* der Retardation R_m bzw. der Relaxation $\bar{R}_m$ verknüpft. Im zweiten Fall werden ganz analog die entsprechenden komplexen Amplituden durch zwei komplexe *Modulfunktionen* der Retardation $\mathfrak{R}_m$ bzw. der Relaxation $\overline{\mathfrak{R}}_m$ in Beziehung gesetzt. Beide Grundbeziehungen haben die gleiche geometrische Form wie die entsprechenden Gln. [6], [7] der Elastizitätstheorie. Jede Fundamental- und Modulfunktion enthält im allgemeinsten Fall – wie den Tabellen zu entnehmen ist – drei Glieder. Davon bestehen die ersten beiden aus konstanten Anteilen oder einfachen Funktionen, während das dritte Glied, das als *verkürzte* Fundamental- bzw. Modulfunktion bezeichnet werden soll, komplizierter gebaut ist und das eigentliche Retardations- bzw. Relaxationsverhalten beschreibt.

Für die Fundamentalfunktionen ergibt sich aus thermodynamischen Überlegungen, daß $\dot{r}_1$, $\dot{r}_1 - \dot{r}_2$, $\bar{r}_1$, $\bar{r}_1 + \bar{r}_2$ totalmonoton (15) verlaufen und die zugehörigen Konstanten der ersten zwei Glieder r_{01}, $r_{\infty 1}$, $r_{01} - r_{02}$ usw.,

[2]) Bei der Indexschreibweise kennzeichnen obere bzw. untere griechische Indizes kontravariante bzw. kovariante Größen. Sie können die Werte 1, 2, 3 annehmen. Falls ein bestimmter Index innerhalb einer Zeile gleichzeitig oben und unten auftritt, muß summiert werden. Gl. [1] stellt also eine Doppelsumme über μ und ν dar.

Der später eingeführte lateinische Index m hat keine geometrische Bedeutung, er kann nur die Werte 1 und 2 annehmen. Außerdem werden noch die lateinischen Indizes r und i zur Kennzeichnung von Real- und Imaginärteil verwendet.

Tabelle 2. Verlauf von Deformation bzw. Spannung bei sprungförmiger Erregung

	I. Retardation		II. Relaxation	
Ursache	$S_{\varkappa\lambda}(t) = s_{\varkappa\lambda}\, e_0(t)$	[2, Ia]	$D_{\varkappa\lambda}(t) = d_{\varkappa\lambda}\, e_0(t)$	[2, IIa]
Wirkung	$D_{\varkappa\lambda}(t) = R_1(t)\, s_{\varkappa\lambda} - R_2(t)\, s_\mu{}^\mu\, g_{\varkappa\lambda}$	[2, Ib]	$S_{\varkappa\lambda}(t) = \overline{R}_1(t)\, d_{\varkappa\lambda} + \overline{R}_2(t)\, d_\mu{}^\mu\, g_{\varkappa\lambda}$	[2, IIb]
Fundamental-funktionen	$R_m(t) = r_{0m} + r_{\infty m}\, t + r_m(t) \quad t \geq 0$ $R_m(t) = 0 \quad t < 0$	[2, Ic]	$\overline{R}_m(t) = \bar{r}_{0m}\, \delta(t) + \bar{r}_{\infty m} + \bar{r}_m(t) \quad t \geq 0$ $\overline{R}_m(t) = 0 \quad t < 0$	[2, IIc]
Superpositionsgesetz	$D_{\varkappa\lambda}(t) = \int_{-\infty}^{t} [R_1(t-\tau)\, \dot{S}_{\varkappa\lambda}(\tau) - R_2(t-\tau)\, \dot{S}_\mu{}^\mu(\tau)\, g_{\varkappa\lambda}]\, d\tau$	[2, Id]	$S_{\varkappa\lambda}(t) = \int_{-\infty}^{t+\varepsilon} [\overline{R}_1(t-\tau)\, \dot{D}_{\varkappa\lambda}(t) + \overline{R}_2(t-\tau)\, \dot{D}_\mu{}^\mu(\tau)\, g_{\varkappa\lambda}]\, d\tau$	[2, IId]

Tabelle 3. Verlauf von Deformation bzw. Spannung bei sinusförmiger Erregung

	I. Retardation		II. Relaxation	
Ursache	$S_{\varkappa\lambda}(t) = \Re e\left\{\mathfrak{s}_{\varkappa\lambda}\, e^{i\omega t}\right\}$	[3, Ia]	$D_{\varkappa\lambda}(t) = \Re e\left\{\mathfrak{d}_{\varkappa\lambda}\, e^{i\omega t}\right\}$	[3, IIa]
Wirkung	$D_{\varkappa\lambda}(t) = \Re e\left\{\mathfrak{d}_{\varkappa\lambda}\, e^{i\omega t}\right\}$ $\mathfrak{d}_{\varkappa\lambda} = \mathfrak{R}_1(i\omega)\, \mathfrak{s}_{\varkappa\lambda} - \mathfrak{R}_2(i\omega)\, \mathfrak{s}_\mu{}^\mu\, g_{\varkappa\lambda}$	[3, Ib]	$S_{\varkappa\lambda}(t) = \Re e\left\{\mathfrak{s}_{\varkappa\lambda}\, e^{i\omega t}\right\}$ $\mathfrak{s}_{\varkappa\lambda} = \overline{\mathfrak{R}}_1(i\omega)\, \mathfrak{d}_{\varkappa\lambda} + \overline{\mathfrak{R}}_2(i\omega)\, \mathfrak{d}_\mu{}^\mu\, g_{\varkappa\lambda}$	[3, IIb]
Modulfunktionen	$\mathfrak{R}_m(i\omega) = \mathfrak{r}_{\infty m} + \mathfrak{r}_{0m}\, 1/i\omega + \mathfrak{r}_m(i\omega)$ $\mathfrak{R}_m(i\omega) = \mathfrak{R}_{rm}(\omega) - i\, \mathfrak{R}_{im}(\omega)$	[3, Ic]	$\overline{\mathfrak{R}}_m(i\omega) = \bar{\mathfrak{r}}_{\infty m}\, i\omega + \bar{\mathfrak{r}}_{0m} + \bar{\mathfrak{r}}_m(i\omega)$ $\overline{\mathfrak{R}}_m(i\omega) = \overline{\mathfrak{R}}_{rm}(\omega) + i\, \overline{\mathfrak{R}}_{im}(\omega)$	[3, IIc]
Superpositionsgesetz	$D_{\varkappa\lambda}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty+\alpha}^{+i\infty+\alpha} [\mathfrak{R}_1(z)\, \mathfrak{S}_{\varkappa\lambda}(z) - \mathfrak{R}_2(z)\, \mathfrak{S}_\mu{}^\mu(z)\, g_{\varkappa\lambda}]\, e^{zt}\, dz$ $\mathfrak{S}_{\varkappa\lambda}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_{\varkappa\lambda}(t)\, e^{-zt}\, dt$	[3, Id]	$S_{\varkappa\lambda}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty+\alpha}^{+i\infty+\alpha} [\overline{\mathfrak{R}}_1(z)\, \mathfrak{D}_{\varkappa\lambda}(z) + \overline{\mathfrak{R}}_2(z)\, \mathfrak{D}_\mu{}^\mu(z)\, g_{\varkappa\lambda}]\, e^{zt}\, dz$ $\mathfrak{D}_{\varkappa\lambda}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} D_{\varkappa\lambda}(t)\, e^{-zt}\, dt$	[3, IId]

soweit vorhanden, positiv sind. Der charakteristische Verlauf der Fundamentalfunktionen R_1, $\overline{R}_1$ ist in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Für die Modulfunktionen folgt andererseits aus den gleichen Gründen, daß $\mathfrak{r}_1$, $\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2$, $\bar{\mathfrak{r}}_1/i\,\omega$, $\bar{\mathfrak{r}}_1/i\,\omega + \bar{\mathfrak{r}}_2/i\,\omega$ nur längs der positiven imaginären Achse der komplexen ω-Ebene Singularitäten besitzen, wobei im einzelnen Pole erster Ordnung mit positiv-reellem Residuum und spezielle Verzweigungspunkte auftreten können. Für die Konstanten der ersten zwei Glieder der Modulfunktionen gilt das gleiche, was in dieser Hinsicht für die Fundamentalfunktionen angegeben wurde. Die Abbildungen 3 bis 6 zeigen das Verhalten der Modulfunktionen $\mathfrak{R}_1$, $\overline{\mathfrak{R}}_1$ für ein einfaches Beispiel. Dabei wurde aus meßtechnischen Gründen eine Aufspaltung in Real- und Imaginärteil vorgenommen.

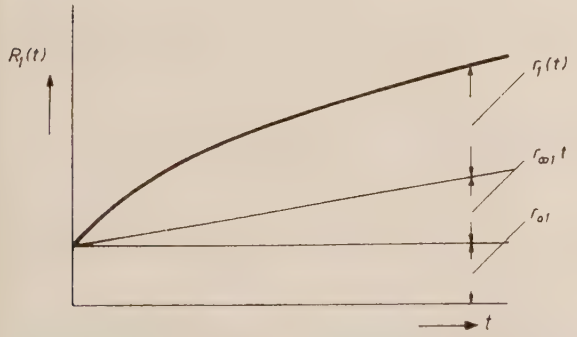

Abb. 1. Charakteristischer Verlauf der Fundamentalfunktion der Retardation R_1 über der Zeit t

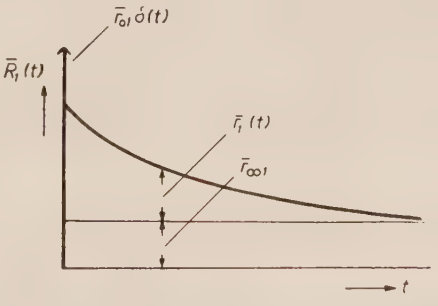

Abb. 2. Charakteristischer Verlauf der Fundamentalfunktion der Relaxation $\bar{R}_1$ über der Zeit t

Die Fundamentalfunktionen $\dot{R}_2$, $\bar{R}_2$ bzw. die Modulfunktionen $\Re_2$, $\overline{\Re}_2/i\,\omega$ lassen sich im allgemeinsten Fall nur durch eine *Differenz* von zwei Funktionen der Art $\dot{R}_1$ bzw. $\Re_1$ darstellen, wobei die folgenden drei Fälle auftreten können:

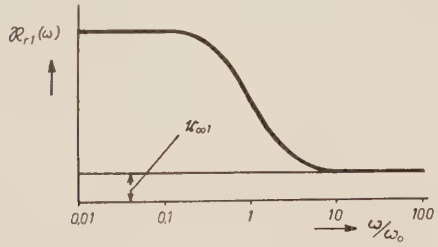

Abb. 3. Verlauf des Realteils der Modulfunktion der Retardation $\Re_{r1}$ über der Kreisfrequenz ω für ein einfaches Beispiel

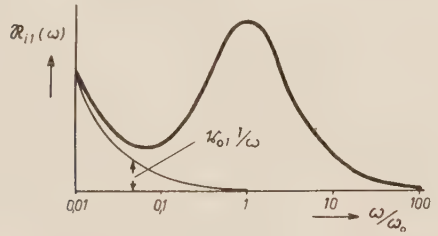

Abb. 4. Verlauf des Imaginärteils der Modulfunktion der Retardation $\Re_{i1}$ über der Kreisfrequenz ω für ein einfaches Beispiel

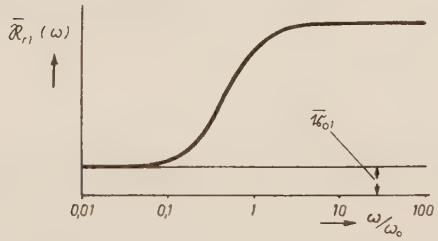

Abb. 5. Verlauf des Realteils der Modulfunktion der Relaxation $\overline{\Re}_{r1}$ über der Kreisfrequenz ω für ein einfaches Beispiel

I. Verschwindet der Subtrahend identisch, dann ist $\dot{r}_2$ bzw. $\bar{r}_2$ immer positiv und verläuft totalmonoton und die Konstanten der ersten zwei Glieder von R_2 bzw. $\bar{R}_2$ sind nicht negativ.

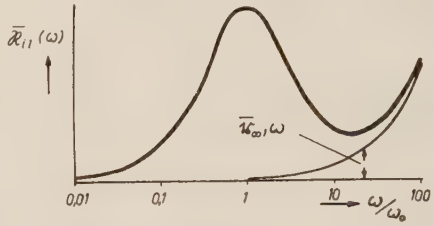

Abb. 6. Verlauf des Imaginärteils der Modulfunktion der Relaxation $\overline{\Re}_{i1}$ über der Kreisfrequenz ω für ein einfaches Beispiel

II. Ist der Subtrahend von Null verschieden und für jeden Zeitpunkt kleiner oder gleich dem Minuend, dann verläuft $\dot{r}_2$ bzw. $\bar{r}_2$ zwar nicht mehr totalmonoton, $\dot{R}_2$ bzw. $\bar{R}_2$ wird aber trotzdem nicht negativ.

III. Ist der Subtrahend für bestimmte Zeitintervalle größer als der Minuend, dann kann $\dot{R}_2$ bzw. $\bar{R}_2$ auch negative Werte annehmen.

Entsprechende Aussagen lassen sich auch für die analogen Modulfunktionen formulieren, worauf jedoch verzichtet werden soll.

Der Fall beliebigen zeitlichen Verlaufs der erregenden Ursache wird durch Anwendung des *Boltzmann*schen Superpositionsprinzips gelöst, wie in der letzten Zeile der Tab. 2 bzw. 3 angegeben ist.

Den Zusammenhang zwischen zugeordneten Fundamental- und Modulfunktionen innerhalb der Gruppen Retardation und Relaxation zeigt Tabelle 4. Er wird durch die bekannten Formeln der *Laplace*-Transformation (13) vermittelt.

4. Die Spektraldarstellung der Fundamental- und Modulfunktionen

Auf Grund der im letzten Kapitel erwähnten Eigenschaften der verkürzten Fundamental- und Modulfunktionen ermöglicht sich

Tabelle 4. Zusammenhang zwischen den Fundamentalfunktionen und den Modulfunktionen

I. Retardation		II. Relaxation	
$R_m(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty+\alpha}^{+i\infty+\alpha} \frac{\Re_m(z)}{z}\, e^{zt}\, dz$	[4, Ia]	$\bar{R}_m(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty+\alpha}^{+i\infty+\alpha} \frac{\overline{\Re}_m(z)}{z}\, e^{zt}\, dz$	[4, IIa]
$\Re_m(z) = z\int_0^\infty R_m(t)\, e^{-zt}\, dt$	[4, Ib]	$\overline{\Re}_m(z) = z\int_{-\varepsilon}^\infty \bar{R}_m(t)\, e^{-zt}\, dt$	[4, IIb]

eine Integraldarstellung dieser Größen mit einer *reellen* Funktion im Integranden. Man kann diese Integraldarstellung auf die vollständigen Fundamental- und Modulfunktionen erweitern, wenn man deren erste zwei Glieder in geeigneter Weise als Grenzwerte definiert, so daß sie als Retardations- bzw. Relaxationsphänomene mit gegen Null oder gegen unendlich strebender Zeitkonstante auftreten.

sicht bei den entsprechenden Fundamentalfunktionen angegeben wurde.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Integraldarstellung in bezug auf die Fundamentalfunktionen die Größen R_m^*, $\bar{R}_m^*$ ergibt, die für $t \geq 0$ mit den bisher betrachteten Größen ohne Stern identisch sind. Für $t < 0$ sind sie aber zum Unterschied von diesen von Null verschieden und bilden die analytische Fortsetzung des Verlaufs der

Tabelle 5. Spektraldarstellung der Fundamentalfunktionen und der Modulfunktionen

I. Retardation		II. Relaxation	
$R_m^*(t) = \int_0^\infty P_m(s)\left[1 - e^{-st}\right] ds$	[5, Ia]	$\bar{R}_m^*(t) = \int_0^\infty \bar{P}_m(s)\, e^{-st}\, ds$	[5, IIa]
$\bar{\Re}_m(z) = \int_0^\infty \frac{s\, P_m(s)\, ds}{s+z}$	[5, Ib]	$\bar{\Re}_m(z) = z \int_0^\infty \frac{\bar{P}_m(s)\, ds}{s+z}$	[5, IIb]
$P_m(s) = \lim_{s_0 \to \infty} \varrho_{\infty m}\, \delta(s - s_0) + \lim_{s_0 \to 0} \varrho_{0m} \frac{\delta(s - s_0)}{s} + \varrho_m(s)$	[5, Ic]	$\bar{P}_m(s) = \lim_{s_0 \to \infty} \bar{\varrho}_{\infty m}\, s\, \delta(s - s_0) + \lim_{s_0 \to 0} \bar{\varrho}_{0m}\, \delta(s - s_0) + \bar{\varrho}_m(s)$	[5, IIc]

Tabelle 6. Berechnung der Spektralfunktionen bei vorgegebenen Fundamentalfunktionen bzw. Modulfunktionen

I. Retardation		II. Relaxation	
$P_m(s) = \frac{1}{2\pi i s} \int_{-i\infty+\alpha}^{+i\infty+\alpha} \dot{R}_m^*(t)\, e^{st}\, dt$	[6, Ia]	$\bar{P}_m(s) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty+\alpha}^{+i\infty+\alpha} \overline{\dot{R}_m^*}(t)\, e^{st}\, dt$	[6, IIa]
$P_m(s) = \pm \frac{1}{\pi s} \Im\{\Re_m(\quad s \mp i\varepsilon)\}$	[6, Ib]	$\bar{P}_m(s) = \pm \frac{1}{\pi s} \Im\{\bar{\Re}_m(-s \pm i\varepsilon)\}$	[6, IIb]
$\varrho_m(s) = \pm \frac{2}{\pi s} \Im\{\mathfrak{r}_{rm}(\varepsilon \mp i s)\}$	[6, Ic]	$\bar{\varrho}_m(s) = \pm \frac{2}{\pi s} \Im\{\bar{\mathfrak{r}}_{rm}(\varepsilon \pm i s)\}$	[6, IIc]
$\varrho_m(s) = \frac{2}{\pi s} \Re\{\mathfrak{r}_{im}(\varepsilon \pm i s)\}$	[6, Id]	$\bar{\varrho}_m(s) = \frac{2}{\pi s} \Re\{\bar{\mathfrak{r}}_{im}(\varepsilon \pm i s)\}$	[6, IId]

Die vollständige Integraldarstellung findet man in Tab. 5, dabei sollen die im Integranden erscheinenden Größen P_m, $\bar{P}_m$[3]) als *Spektralfunktionen* der Retardation bzw. der Relaxation bezeichnet werden. Davon sind P_1, $P_1 - P_2$, $\bar{P}_1$, $\bar{P}_1 + \bar{P}_2$ nicht negativ, während P_2 und $\bar{P}_2$ auch negative Werte annehmen können. Sehr häufig bestehen die Spektralfunktionen aus *Dirac*schen Deltafunktionen. Die Spektralfunktionen setzen sich im allgemeinsten Fall – wie Tab. 5 zu entnehmen ist – aus drei Gliedern zusammen, wobei für die Konstanten der ersten zwei Glieder das Gleiche gilt, was in dieser Hin-

[3]) Es ist der griechische Buchstabe P gemeint.

Fundamentalfunktionen für positives Argument.

In Tab. 6 sind die zur Spektraldarstellung gehörigen Umkehrbeziehungen angegeben. Sie ermöglichen durch Anwendung der *Laplace-* bzw. *Stieltjes*transformation (13, 14) die Spektralfunktionen zu berechnen, falls die entsprechenden Fundamental- und Modulfunktionen in analytischer Form bekannt sind.

5. Beziehungen zwischen den Gruppen Retardation und Relaxation

Nachdem bisher sämtliche Beziehungen zwischen einander entsprechenden Fundamental-, Modul- und Spektralfunktionen

innerhalb der Gruppen Retardation und Relaxation diskutiert wurden, sollen nunmehr die noch fehlenden Zusammenhänge zwischen den charakteristischen Funktionen *verschiedener* Gruppen angegeben werden. Insgesamt sind hierbei 9 Verknüpfungen möglich, davon interessieren aber nur die drei, durch welche die einander zugeordneten Größen R_m, $\bar{R}_m$ bzw. $\mathfrak{R}_m$, $\bar{\mathfrak{R}}_m$ bzw. P_m, $\bar{P}_m$ verkoppelt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Die Beziehung zwischen den Fundamentalfunktionen wird durch zwei Integro-Differentialgleichungen hergestellt. Die Lösung für die Modul- und Spektralfunktionen wird dagegen durch gewöhnliche algebraische Gleichungen vermittelt, wobei im Gegensatz zur allgemeinen tensoriellen Theorie eine relativ einfache explizite Darstellung möglich ist. Ein Vergleich mit Tab. 1 zeigt die schon von *Skudrzyk* (7) angegebene Tatsache, daß zwischen den komplexen Modulfunktionen die gleichen Beziehungen bestehen wie zwischen den entsprechenden Konstanten der Elastizitätstheorie.

Modul- und Spektralfunktionen tritt dann jeweils nur noch *eine* Funktion auf[4]). Im einzelnen handelt es sich hierbei um die isotrope Kompression, die reine Scherung und die einfache Dehnung, wobei im letzten Fall noch unterschieden werden muß, ob die Querspannungen oder die Querdehnungen verschwinden sollen.

Für rein-elastische Medien sind die entsprechenden Formeln mit den notwendigen Voraussetzungen und den eingeführten Abkürzungen in Tab. 8 dargestellt. Sie folgen unmittelbar aus den Grundgleichungen [6],

Tabelle 7. Beziehungen zwischen einander zugeordneten Funktionen der Gruppen Retardation und Relaxation

$$\frac{d}{dt}\int_{-\varepsilon}^{t} R_1(t-\tau)\,\bar{R}_1(\tau)\,d\tau = 1 \qquad \frac{d}{dt}\int_{\varepsilon}^{t} [R_1(t-\tau) - 3\,R_2(t-\tau)]\,[\bar{R}_1(\tau) + 3\,\bar{R}_2(\tau)]\,d\tau = 1 \quad [7, \text{a}]$$

$\mathfrak{R}_1(z) = \dfrac{1}{\bar{\mathfrak{R}}_1(z)}$	$\bar{\mathfrak{R}}_1(z) = \dfrac{1}{\mathfrak{R}_1(z)}$
$\mathfrak{R}_2(z) = \dfrac{\bar{\mathfrak{R}}_2(z)}{\bar{\mathfrak{R}}_1(z)\,[\bar{\mathfrak{R}}_1(z) + 3\,\bar{\mathfrak{R}}_2(z)]}$ [7, Ib]	$\bar{\mathfrak{R}}_2(z) = \dfrac{\mathfrak{R}_2(z)}{\mathfrak{R}_1(z)\,[\mathfrak{R}_1(z) - 3\,\mathfrak{R}_2(z)]}$ [7, IIb]
$P_1(s) = \dfrac{\bar{P}_1(s)}{[\bar{J}_1(s)]^2 + \pi^2 s^2\,[\bar{P}_1(s)]^2}$	$\bar{P}_1(s) = \dfrac{P_1(s)}{[J_1(s)]^2 + \pi^2 s^2\,[P_1(s)]^2}$
$P_2(s) = \dfrac{1}{3}\left\{\dfrac{\bar{P}_1(s)}{[\bar{J}_1(s)]^2 + \pi^2 s^2\,[\bar{P}_1(s)]^2} - \dfrac{\bar{P}_1(s) + 3\,\bar{P}_2(s)}{[\bar{J}_1(s) + 3\,\bar{J}_2(s)]^2 + \pi^2 s^2\,[\bar{P}_1(s) + 3\,\bar{P}_2(s)]^2}\right\}$ [7, Ic]	$\bar{P}_2(s) = \dfrac{1}{3}\left\{\dfrac{P_1(s) - 3\,P_2(s)}{[J_1(s) - 3\,J_2(s)]^2 + \pi^2 s^2\,[P_1(s) - 3\,P_2(s)]^2} - \dfrac{P_1(s)}{[J_1(s)]^2 + \pi^2 s^2\,[P_1(s)]^2}\right\}$ [7, IIc]
$\bar{J}_m(s) = s\int_0^{\infty} \dfrac{\bar{P}_m(\sigma)\,d\sigma}{\sigma - s}$	$J_m(s) = \int_0^{\infty} \dfrac{\sigma\,P_m(\sigma)\,d\sigma}{\sigma - s}$

[4]) Innerhalb der skalaren Theorie sind andere Bezeichnungen S_k üblich. Sie werden im folgenden den vom Verfasser eingeführten Begriffen der tensoriellen Theorie T_k gegenübergestellt. Beim skalaren Fall wurden S_1 bis S_6 von *Gross* (16) übernommen, S_7 und S_8 wurden von *Kästner* und *Schlosser* (6) definiert. Allgemein gilt $S_k = T_k$ ($k = 1$ bis 8).

S_1 = Retardationskurve
S_2 = Relaxationskurve
S_3 = komplexe Nachgiebigkeit
S_4 = komplexer Elastizitätsmodul
S_5 = Retardationsspektrum
S_6 = Relaxationsspektrum
S_7 = Verallg. Retardationsspektrum
S_8 = Verallg. Relaxationsspektrum
T_1 = Fundamentalfunktion der Retardation
T_2 = Fundamentalfunktion der Relaxation
T_3 = Modulfunktion der Retardation
T_4 = Modulfunktion der Relaxation
T_5 = verkürzte Spektralfunktion der Retardation
T_6 = verkürzte Spektralfunktion der Relaxation
T_7 = Spektralfunktion der Retardation
T_8 = Spektralfunktion der Relaxation

6. Einfache Deformationsvorgänge

Von besonderem Interesse sind Deformationsvorgänge, bei denen in der mathematischen Beschreibung die tensoriellen Beziehungen auf die skalare Theorie zurückgeführt werden. An Stelle von *zwei* Fundamental-,

Tabelle 8. Einfache Deformationsvorgänge

Deformationsart		Spannungs-Dehnungs-Beziehungen	Effektive Konstanten
Isotrope Kompression	$D_\mu^{\ \mu} = D$ $S_\mu^{\ \mu} = 3P$	$P = KD$	Kompressionsmodul
Reine Scherung	$D_\mu^{\ \mu} = 0$	$S_{\varkappa\lambda} = 2GD_{\varkappa\lambda}$	Schermodul
Einfache Dehnung ohne Querspannungen	$S_2^{\ 2} = 0$ $S_3^{\ 3} = 0$	$S_1^{\ 1} = E D_1^{\ 1}$ $(D_2^{\ 2} = -\nu D_1^{\ 1})$	*Young*scher Modul (*Poisson*sches Verhältnis)
Einfache Dehnung ohne Querdehnungen	$D_2^{\ 2} = 0$ $D_3^{\ 3} = 0$	$S_1^{\ 1} = C D_1^{\ 1}$ $(S_2^{\ 2} = \lambda D_1^{\ 1})$	Kompressionswellenmodul (*Lamé*scher Modul)

[7] und den Beziehungen der Tab. 1, wobei die im einzelnen auftretenden „effektiven" elastischen Konstanten bekannte Elastizitätsmoduln sind.

Werden andererseits die gleichen Voraussetzungen und Abkürzungen in die in den Tab. 2 bis 7 dargestellte Relaxationstheorie isotroper Medien eingeführt, so geht diese in die skalare Theorie (6) über. Dabei ist es zweckmäßig – um zu einfachen Beziehungen zu gelangen –, neben den bisher betrachteten „elementaren" Fundamental-, Modul- und Spektralfunktionen auch noch gewisse „effektive" Funktionen gleicher Art einzuführen.

7. Effektive Fundamental-, Modul- und Spektralfunktionen

Genau so, wie aus der Verallgemeinerung der elementaren Elastizitätskonstanten E_m, $\overline{E}_m$ die elementaren Fundamentalfunktionen R_m, $\overline{R}_m$, die Modulfunktionen $\mathfrak{R}_m$, $\overline{\mathfrak{R}}_m$ und die Spektralfunktionen P_m, $\overline{P}_m$ gewonnen werden, kann man auch sämtlichen übrigen Konstanten der Tab. 1 effektive Fundamental-, Modul- und Spektralfunktionen zuordnen, wobei zu deren Kennzeichnung die Indizes F, M und S verwendet werden sollen.

Dabei muß man, um zu einer *eindeutigen* Definition zu gelangen, von den Modulfunktionen ausgehen und die Beziehungen der Tab. 1 verwenden. Anschließend wird dann mit Hilfe der Gl. [4, a] der Tab. 4 die zugehörige Fundamentalfunktion eingeführt. Schließlich gewinnt man durch Anwendung der Gl. [6, a] bzw. [6, b] der Tab. 6 die noch fehlende Spektralfunktion, wobei – wie schon aus Dimensionsbetrachtungen ersichtlich – die Scher- und Kompressionsnachgiebigkeit zur Gruppe Retardation, die *Lamé*schen Moduln, der *Young*sche Modul, der Scher- und Kompressionsmodul sowie der Scherwellen- und Kompressionswellenmodul zur Gruppe Relaxation gehören. Lediglich das *Poisson*sche Verhältnis kann man keiner Gruppe zuordnen. Wie eine genauere Untersuchung zeigt, lassen sich beide Formeln verwenden. Auf die damit zusammenhängenden Probleme soll jedoch nicht näher eingegangen werden, da für eine Spektraldarstellung des *Poisson*schen Verhältnisses – im Gegensatz zu allen anderen Konstanten – kein physikalisches Interesse besteht.

Tab. 9 erläutert die Einführung der effektiven Funktionen am Beispiel der einfachen Dehnung ohne Querspannungen, wobei als

Tabelle 9. Die Einführung der effektiven Modul-, Fundamental- und Spektralfunktionen am Beispiel des *Young*schen Moduls E und des *Poisson*schen Verhältnisses ν

	*Young*scher Modul	*Poisson*sches Verhältnis
Modulfunktion	$E_M(z) = \dfrac{1}{\mathfrak{R}_1(z) - \mathfrak{R}_2(z)}$	$\nu_M(z) = \dfrac{\mathfrak{R}_2(z)}{\mathfrak{R}_1(z) - \mathfrak{R}_2(z)}$
Fundamentalfunktion	$E_F(t) = \dfrac{1}{2\pi i} \int\limits_{+i\infty+\alpha}^{-i\infty+\alpha} \dfrac{E_M(z)}{z} e^{zt}\, dt$	$\nu_F(t) = \dfrac{1}{2\pi i} \int\limits_{-i\infty+\alpha}^{+i\infty+\alpha} \dfrac{\nu_M(z)}{z} e^{zt}\, dt$
Spektralfunktion	$E_S(s) = \pm \dfrac{1}{\pi s} \Im\mathfrak{m}\{E_M(-s \pm i\varepsilon)\}$	$\nu_{SI}(s) = \pm \dfrac{1}{\pi s} \Im\mathfrak{m}\{\nu_M(-s \mp i\varepsilon)\}$ $\nu_{SII}(s) = \pm \dfrac{1}{\pi s} \Im\mathfrak{m}\{\nu_M(-s \pm i\varepsilon)\}$

maßgebende Größe der skalaren Theorie hinsichtlich der Gruppe Relaxation der *Young*sche Modul E auftritt und der Verlauf der Querdehnung durch das *Poisson*sche Verhältnis ν bestimmt wird. Für das Superpositionsgesetz für sinusförmige Größen ergibt sich daraus bei vorgegebener Dehnung D_1^1 folgende einfache Form:

$$S_1^1(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty+\alpha}^{+i\infty+\alpha} E_M(z)\,\mathfrak{D}_1^1(z)\,e^{zt}\,dz\,. \quad [10]$$

$$D_2^2(t) = -\frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty+\alpha}^{+i\infty+\alpha} \nu_M(z)\,\mathfrak{D}_1^1(z)\,e^{zt}\,dz\,. \quad [11]$$

Hierbei ist $\mathfrak{D}_1^1$ die *Laplace*-Transformierte der Deformation D_1^1. Andererseits lautet das entsprechende Superpositionsgesetz für Sprunggrößen folgendermaßen:

$$S_1^1(t) = \int_{-\infty}^{t+\varepsilon} E_F(t-\tau)\,\dot{D}_1^1(\tau)\,d\tau \quad [12]$$

$$D_2^2(t) = -\int_{-\infty}^{t} \nu_F(t-\tau)\,\dot{D}_1^1(\tau)\,d\tau\,. \quad [13]$$

Gln. [12] und [13] zeigen, daß die Fundamentalfunktion des *Young*schen Moduls E_F für den Verlauf der Spannung S_1^1 *bei sprunghaft vorgegebener Deformation* D_1^1 maßgebend ist, während durch die Fundamentalfunktion des *Poisson*schen Verhältnisses ν_F die zugehörige Querdehnung D_2^2 erfaßt wird.

Schwarzl (10) kommt bei der Definition von E_F und ν_F zum gleichen Ergebnis. Er geht allerdings nicht von den Modulfunktionen aus, sondern direkt von den Fundamentalfunktionen. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, daß sie kein eindeutiges Rezept für die Gewinnung der effektiven Fundamentalfunktionen liefert. Es gibt hierbei – worauf *Schwarzl* selbst hinweist – ganz allgemein zwei verschiedene Definitionsmöglichkeiten.

Die hier angegebene Definitionsvorschrift für die effektiven Funktionen, von den Modulfunktionen ausgehend, erscheint deshalb geeigneter, da sie – abgesehen von der physikalisch unbedeutenden Spektralfunktion des *Poisson*schen Verhältnisses – in jedem Falle zu eindeutigen Ergebnissen führt.

Über das Verhalten der effektiven Funktionen läßt sich folgendes aussagen: Da $\dot{r}_1$, $\dot{r}_1 - \dot{r}_2$, $\bar{r}_1$, $\bar{r}_1 + \dot{r}_2$ totalmonoton verlaufen, ergibt sich – unter Verwendung der Tab. 1 – unmittelbar, daß die verkürzten Fundamentalfunktionen des Schermoduls, *Young*schen Moduls und Kompressionswellenmoduls sowie die erste Ableitung der Schernachgiebigkeit ebenfalls totalmonotone Funktionen sind. Anschließend läßt sich durch Rechnung zeigen, daß der Kompressionsmodul und die erste Ableitung der Kompressionsnachgiebigkeit die gleiche Eigenschaft besitzen. Sämtliche Konstanten der zugehörigen ersten zwei Glieder der entsprechenden vollständigen Fundamentalfunktionen sind – soweit vorhanden – positiv. Über den Verlauf der Fundamentalfunktion des *Poisson*schen Verhältnisses ν_F kann man vom thermodynamischen Standpunkt angeben, daß immer $-1 \leq \nu_F(t) \leq 1/2$ sein muß. Im übrigen kann sie steigen oder fallen und auch durch Null gehen.

Für die analogen Modul- und Spektralfunktionen lassen sich ganz entsprechende Aussagen formulieren, auf deren Darstellung jedoch verzichtet werden soll.

Inwieweit eine Kopplung zwischen dem Relaxationsverhalten bei Scher- und Kompressionsbeanspruchung vorhanden ist, kommt im Verhalten der elementaren Fundamentalfunktionen R_2 und $\bar{R}_2$ und der Fundamentalfunktion des *Poisson*schen Verhältnisses ν_F zum Ausdruck, was besonders bei Betrachtung der entsprechenden Grenzfälle deutlich wird.

Maximale Kopplung tritt auf, wenn die Fundamentalfunktion des Scher- und Kompressionsmoduls sich nur durch einen Faktor unterscheiden. Ist außerdem $3K_F - 2G_F > 0$, so sind $\dot{r}_2$ und $\bar{r}_2$ immer positiv und verlaufen totalmonoton und die zugehörigen Konstanten sind positiv, während ν_F im gesamten Bereich eine positive Konstante ist.

Besteht andererseits *keine Kopplung*, so können $\dot{R}_2$, $\bar{R}_2$ und ν_F auch negative Werte annehmen.

Dazwischen existiert vermutlich der physikalisch interessante Bereich, bei dem eine mehr oder weniger feste Kopplung zwischen dem Scher- und Kompressionsverhalten vorhanden ist, so daß $\dot{r}_2$ und $\bar{r}_2$ zwar nicht mehr totalmonoton verlaufen, aber $\dot{R}_2$, $\bar{R}_2$ und ν_F trotzdem nicht negativ werden. Das würde z. B. bedeuten, daß für die bei einem als innere Variable auftretenden symmetrischen Tensor zweiter Stufe[5]) wirksamen zwei Relaxationszeiten sowohl hinsichtlich der Frequenzlage als auch des Amplitudenverhältnisses bestimmte Kopplungsbedingungen bestehen.

[5]) Man vergleiche hierzu die Arbeit von *G. Falk* und *J. Meixner* (17).

8. Die Stoffklassen der Theorie der Relaxation isotroper Medien

In einer früheren Arbeit (18) wurde für die skalare Theorie der Relaxation die Verträglichkeit der Grundgleichungen der Gruppen Retardation und Relaxation in ihrer allgemeinsten Formulierung untersucht. Dabei wurde insbesondere die Frage behandelt, welche der Glieder der Fundamental-, Modul- und Spektralfunktionen *beider* Gruppen im speziellen Fall vorhanden sind. Aus der Diskussion der Gl. [7, a] der Tab. 7 von (6) ergab sich hierbei eine Stoffeinteilung in 9 verschiedene Klassen.

Bei der Theorie der Relaxation isotroper Medien treten nun an Stelle einer Gleichung in der analogen Tabelle zwei unabhängige Beziehungen auf. Jede führt auf 9 Möglichkeiten. Daraus läßt sich sofort angeben, daß eine Einteilung der isotropen visko-elastischen Medien nach dem oben angegebenen Prinzip auf 81 Stoffklassen führt.

9. Verwendete Symbole

t = Zeit
$\omega = 2\pi f$ = Kreisfrequenz
f = Frequenz
$z = i\omega$ (i = imaginäre Einheit)
$\Re e\{\}$ = Realteil von $\{\}$
$\Im m\{\}$ = Imaginärteil von $\{\}$
$e_0(t)$ = Einheitssprung zur Zeit $t = 0$
$\delta(t)$ = *Dirac*sche Deltafunktion
$\delta^\lambda_\varkappa$ = Einheitstensor
$g_{\varkappa\lambda}$ = Metrik-Tensor
E_m, $\bar{E}_m$ = Die elementaren Konstanten des rein-elastischen isotropen Körpers
$D_{\varkappa\lambda}(t)$ = Deformationskomponente
$d_{\varkappa\lambda}$ = Höhe der Sprungerregung
$\mathfrak{d}_{\varkappa\lambda}$ = komplexe Amplitude
$\mathfrak{D}_{\varkappa\lambda}$ = *Laplace*-Transformierte
} der Deformation
$S_{\varkappa\lambda}(t)$ = Spannungskomponente
$s_{\varkappa\lambda}$ = Höhe der Sprungerregung
$\mathfrak{s}_{\varkappa\lambda}$ = komplexe Amplitude
$\mathfrak{S}_{\varkappa\lambda}$ = *Laplace*-Transformierte
} der Spannung

$R_m(t)$ = Fundamentalfunktion
$r_m(t)$ = verkürzte Fundamentalfunktion
$\mathfrak{R}_m(i\omega)$ = Modulfunktion
$\mathfrak{R}_{rm}(\omega)$ = Realteil der Modulfunktion
$-\mathfrak{R}_{im}(\omega)$ = Imaginärteil der Modulfunktion
$\mathfrak{r}_m(i\omega)$ = verkürzte Modulfunktion
$P_m(s)$ = Spektralfunktion
$\varrho_m(s)$ = verkürzte Spektralfunktion
$r_{0m} = \mathfrak{r}_{\infty m} = \varrho_{\infty m} =$
$r_{\infty m} = \mathfrak{r}_{0m} = \varrho_{0m} =$ } Konstanten
} der Retardation

$\bar{R}_m(t)$ = Fundamentalfunktion
$\bar{r}_m(t)$ = verkürzte Fundamentalfunktion
$\overline{\mathfrak{R}}_m(i\omega)$ = Modulfunktion
$\overline{\mathfrak{R}}_{rm}(\omega)$ = Realteil der Modulfunktion
$\overline{\mathfrak{R}}_{im}(\omega)$ = Imaginärteil der Modulfunktion
$\bar{\mathfrak{r}}_m(i\omega)$ = verkürzte Modulfunktion
$\bar{P}_m(s)$ = Spektralfunktion
$\bar{\varrho}_m(s)$ = verkürzte Spektralfunktion
$\bar{r}_{0m} = \bar{\mathfrak{r}}_{\infty m} = \bar{\varrho}_{\infty m} =$
$\bar{r}_{\infty m} = \bar{\mathfrak{r}}_{0m} = \bar{\varrho}_{0m} =$ } Konstanten
} der Relaxation

Zusammenfassung

Es werden die Grundbeziehungen des Relaxationsverhaltens isotroper Medien aufgestellt. Dabei zeigt es sich, daß die visko-elastischen Eigenschaften isotroper Stoffe ganz allgemein durch zwei skalare Funktionen beschrieben werden, die je nach Darstellung von der Zeit, der Frequenz oder der Spektralfrequenz abhängig sind. Insgesamt sind sechs Funktionenpaare dieser Art von Bedeutung. Jedes kennzeichnet vollständig die visko-elastischen Eigenschaften des betrachteten Körpers, und falls eins bekannt ist, können die anderen fünf berechnet werden. Sämtliche wichtigen Beziehungen zwischen diesen Größen werden angegeben.

Danach werden einige einfache Deformationsvorgänge diskutiert, bei denen sich die mathematischen Beziehungen auf die bekannten Gleichungen der skalaren Theorie reduzieren. In diesem Zusammenhang wird erläutert, wie neben den charakteristischen elementaren Funktionen noch gewisse effektive Größen gleicher Art eingeführt und eindeutig bekannten Konstanten der Elastizitätstheorie zugeordnet werden können. Zum Schluß wird kurz auf die bei der Relaxationstheorie isotroper Medien auftretenden Stoffklassen eingegangen.

Schrifttum

1) *Simha, R.*, J. appl. Phys. **13**, 201 (1942).
2) *Alfrey, T.*, Mechanical Behavior of High Polymers, S. 207 (New York, London 1948).
3) *Meixner, J.*, Z. Naturforschg. **9a**, 654 (1954).
4) *Biot, M. A.*, J. appl. Phys. **25**, 1385 (1954).
5) *Kästner, S.*, Kolloid-Z. **156**, 142 (1958).
6) *Kästner, S.* und *E. Schlosser*, Kolloid-Z. **152**, 116 (1957).
7) *Skudrzyk, E.*, Österr. Ing. Archiv **3**, 356 (1949).
8) *Sips, R.*, J. Polymer Sci. **7**, 191 (1951).
9) *Mandel, J.*, C. R. **241**, 2803 (1955).
10) *Schwarzl, F.*, Kolloid-Z. **148**, 47 (1956).
11) *Sommerfeld, A.*, Mechanik der deformierbaren Medien, S. 59, 278 und 358 (Leipzig 1949).
12) *Schrödinger, E.*, Space-Time Structure (Cambridge 1950).
13) *Doetsch, G.*, Theorie und Anwendung der *Laplace*-Transformation (Berlin 1937).
14) *Stieltjes, T. J.*, Ann. de la faculté de Toulouse **8**, 1 (1894).
15) *Meixner, J.*, Kolloid-Z. **134**, 3 (1953).
16) *Gross, B.*, Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity (Paris 1953).
17) *Falk, G.* und *J. Meixner*, Z. Naturforschg. **11a**, 782 (1956).
18) *Schlosser, E.* und *S. Kästner*, Kolloid-Z. **155**, 97 (1957).

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Zur phänomenologischen Theorie der Visko-Elastizität

V. Elektrische Modelle für das mechanische Relaxationsverhalten isotroper Medien

Von Siegfried Kästner

Mit 24 Abbildungen und 6 Tabellen

(Eingegangen am 26. August 1957)

1. Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit (1) wurde ein Beitrag zur phänomenologischen Theorie des tensoriellen Relaxationsverhaltens isotroper Medien geliefert. Dabei ergab sich, daß die visko-elastischen Eigenschaften des isotropen Körpers ganz allgemein durch zwei skalare Funktionen beschrieben werden, die je nach Darstellung von der Zeit, der Frequenz oder der Spektralfrequenz abhängig sind.

Im folgenden soll zur Erläuterung des mathematischen Formalismus dieser Theorie eine anschauliche Darstellung durch strukturell einfach gebaute elektrische Modelle angegeben werden. Im Gegensatz zu den bekannten elektrischen Zweipolen der skalaren Relaxationstheorie (2, 3, 4) werden die hier betrachteten Modelle *nicht* von einem aus Federn und Dämpfungskolben bestehenden mechanischen Modell (2, 5, 6, 7, 8) abgeleitet, da sich diese Methode im tensoriellen Fall nicht bewährt. Den Ausgang der Modellbetrachtungen bilden statt dessen unmittelbar die mathematischen Zusammenhänge zwischen Deformations- und Spannungstensor, insbesondere die Beziehungen zwischen den entsprechenden komplexen Amplituden, die bei harmonischen Schwingungen in Erscheinung treten. Nach den Gesetzen der vollständigen Analogie zwischen mechanischen und elektrischen Größen (3, 9, 10, 11) werden den Tensorkomponenten der Deformationsgeschwindigkeit elektrische Spannungen bzw. Ströme zugeordnet und ganz entsprechend den mechanischen Spannungskomponenten elektrische Ströme bzw. Spannungen.

Es werden zunächst die notwendigen mechanischen Grundgleichungen angegeben. Anschließend wird nach einer Betrachtung über die möglichen Analogien kurz auf die bekannten Modelle der skalaren Theorie der mechanischen Relaxation eingegangen. Danach werden Modelle aus bekannten positiven Schaltelementen für den ebenen Formänderungszustand abgeleitet. Schließlich werden für das allgemeine tensorielle Relaxationsverhalten isotroper Medien unter Verwendung von negativen Schaltelementen elektrische Ersatzschaltungen angegeben.

Da Deformations- und Spannungstensor jeweils sechs unabhängige Komponenten besitzen, folgt unmittelbar, daß das elektrische Modell für das mechanische Relaxationsverhalten anisotroper Stoffe ganz allgemein durch einen Zwölfpol mit sechs Klemmenpaaren gebildet wird. Ist das betrachtete Medium isotrop, so setzt sich der Zwölfpol (bei Verwendung eines orthogonalen Koordinatensystems) aus einem Sechspol und drei identischen Zweipolen zusammen. Existiert außerdem ein ebener Formänderungszustand, so kann man das Relaxationsverhalten isotroper Medien durch einen Sechspol darstellen, der aus einem Vierpol und aus einem Zweipol besteht. Schließlich werden eine Reihe von verschiedenartigen einfachen Deformationsvorgängen, die in der mathematischen Beschreibung auf die skalare Theorie der mechanischen Relaxation (12) führen, modellmäßig durch Zweipole erfaßt.

2. Die mechanischen Grundbeziehungen isotroper Medien für harmonische Schwingungen

Um möglichst einfach gebaute elektrische Modelle zu gewinnen, soll im folgenden zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens isotroper Medien ein kartesisches Koordinatensystem verwendet werden. In diesem Fall haben die Beziehungen zwischen den komplexen Amplituden des Deformationstensors $\mathfrak{d}_{\varkappa\lambda}$ und des Spannungstensors $\mathfrak{s}_{\varkappa\lambda}$ bei vorgegebener Spannung nach Gl. [3, Ib] der Tab. 3 von (1) folgende Gestalt:

$$\mathfrak{d}_x = \frac{1}{2} J_M \mathfrak{s}_x + \left(\frac{1}{9} B_M - \frac{1}{6} J_M\right)(\mathfrak{s}_{xx} + \mathfrak{s}_{yy} + \mathfrak{s}_{zz})$$

$$\mathfrak{d}_{yy} = \frac{1}{2} J_M \mathfrak{s}_{yy} + \left(\frac{1}{9} B_M - \frac{1}{6} J_M\right)(\mathfrak{s}_{xx} + \mathfrak{s}_{yy} + \mathfrak{s}_{zz})$$

$$\mathfrak{d}_z = \frac{1}{2} J_M \mathfrak{s}_{zz} + \left(\frac{1}{9} B_M - \frac{1}{6} J_M\right)(\mathfrak{s}_{xx} + \mathfrak{s}_{yy} + \mathfrak{s}_{zz})$$

$$\mathfrak{d}_{yz} = \frac{1}{2} J_M \mathfrak{s}_{yz}$$

$$\mathfrak{d}_{zx} = \frac{1}{2} J_M \mathfrak{s}_{zx}$$

$$\mathfrak{d}_{xy} = \frac{1}{2} J_M \mathfrak{s}_{xy} \qquad [1]$$

Dabei wurden unter Verwendung der Tab. 1 von (1) – speziell im Hinblick auf die Modelluntersuchungen – anstelle der elementaren *Modulfunktionen* der Retardation $\Re_1$, $\Re_2$ die *Modulfunktionen* der Schernachgiebigkeit J_M und der Kompressionsnachgiebigkeit B_M eingeführt. Beide Größen sind von der Kreisfrequenz ω abhängig und lassen sich auf Grund thermodynamischer Überlegungen nach Gl. [5, Ib] der Tab. 5 von (1) in Form von Integralen

$$J_M(i\omega) = \int_0^\infty \frac{s\, J_S(s)\, ds}{s + i\omega} \qquad [2]$$

$$B_M(i\omega) = \int_0^\infty \frac{s\, B_S(s)\, ds}{s + i\omega} \qquad [3]$$

mit *positiven reellen Spektralfunktionen* J_S, B_S darstellen. Im Rahmen der Modellbetrachtungen interessiert bei den Spektralfunktionen zunächst vor allen Dingen der Spezialfall, daß sie aus einer Summe von n *Dirac*schen Deltafunktionen bestehen.

$$J_S(s) = \sum_{r=1}^{n_i} J_{Sr}\, \delta(s - s_{ir}) \qquad [4]$$

$$B_S(s) = \sum_{r=1}^{n_b} B_{Sr}\, \delta(s - s_{br}). \qquad [5]$$

Dabei gehen die Integrale [2] und [3] in eine Summe über.

$$J_M(i\omega) = \sum_{r=1}^{n_i} \frac{s_{ir} J_{Sr}}{s_{ir} + i\omega} \qquad [6]$$

$$B_M(i\omega) = \sum_{r=1}^{n_b} \frac{s_{br} B_{Sr}}{s_{br} + i\omega} \qquad [7]$$

Sind anstelle der Spannungen die Deformationen vorgegeben, so gewinnt man durch Auflösen von [1] ein analoges Gleichungssystem.

$$\begin{aligned}
\mathfrak{s}_{xx} &= 2 G_M \mathfrak{d}_{xx} + \left(K_M - \frac{2}{3} G_M\right)(\mathfrak{d}_{xx} + \mathfrak{d}_{yy} + \mathfrak{d}_{zz}) \\
\mathfrak{s}_{yy} &= 2 G_M \mathfrak{d}_{yy} + \left(K_M - \frac{2}{3} G_M\right)(\mathfrak{d}_{xx} + \mathfrak{d}_{yy} + \mathfrak{d}_{zz}) \\
\mathfrak{s}_{zz} &= 2 G_M \mathfrak{d}_{zz} + \left(K_M - \frac{2}{3} G_M\right)(\mathfrak{d}_{xx} + \mathfrak{d}_{yy} + \mathfrak{d}_{zz}) \\
\mathfrak{s}_{yz} &= 2 G_M \mathfrak{d}_{yz} \\
\mathfrak{s}_{zx} &= 2 G_M \mathfrak{d}_{zx} \\
\mathfrak{s}_{xy} &= 2 G_M \mathfrak{d}_{xy}
\end{aligned} \qquad [8]$$

Dabei treten die Modulfunktionen des Schermoduls G_M und des Kompressionsmoduls K_M auf.

$$G_M = \frac{1}{J_M} \qquad K_M = \frac{1}{B_M} \qquad [9]$$

Für diese existiert nach Gl. [5, IIb] der Tab. 5 von (1) ebenfalls eine Integraldarstellung

$$G_M(i\omega) = i\omega \int_0^\infty \frac{G_S(s)\, ds}{s + i\omega} \qquad [10]$$

$$K_M(i\omega) = i\omega \int_0^\infty \frac{K_S(s)\, ds}{s + i\omega} \qquad [11]$$

mit den positiven reellen Spektralfunktionen G_S, K_S, wobei im Rahmen der Modellbetrachtungen wiederum der Fall diskreter Spektren im Vordergrund steht. Setzt man hierbei analog zu den Gln. [4] und [5]

$$G_S(s) = \sum_{r=1}^{n_g} G_{Sr}\, \delta(s - s_{gr}) \qquad [12]$$

$$K_S(s) = \sum_{r=1}^{n_k} K_{Sr}\, \delta(s - s_{kr}) \qquad [13]$$

so erhält man anstelle der Integrale [10], [11] die folgenden Summen.

$$G_M(i\omega) = i\omega \sum_{r=1}^{n_g} \frac{G_{Sr}}{s_{gr} + i\omega} \qquad [14]$$

$$K_M(i\omega) = i\omega \sum_{r=1}^{n_k} \frac{K_{Sr}}{s_{kr} + i\omega} \qquad [15]$$

Zusammenfassend kann man feststellen, daß beim allgemeinen tensoriellen Relaxationsverhalten isotroper Medien sechs unabhängige Größen – die Komponenten des symmetrischen Spannungs- bzw. Deformationstensors – und zwei Materialfunktionen – die Modulfunktionen der Scher- und Kompressionsnachgiebigkeit bzw. des Scher- und Kompressionsmoduls – auftreten.

Im folgenden sollen noch einige spezielle Deformationsvorgänge diskutiert werden.

Dabei werde zunächst der ebene Formänderungszustand (13) erwähnt, bei dem sich die Zahl der unabhängigen Funktionen auf drei Größen reduziert, während die Zahl der Materialfunktionen erhalten bleibt. Im einzelnen unterscheidet man hierbei den ebenen Spannungszustand und den ebenen Verzerrungszustand. Die entsprechenden Grundbeziehungen sind mit den notwendigen Voraussetzungen in Tab. 1 bzw. 2 dargestellt.

Tabelle 1

Die mechanischen Grundgleichungen isotroper Medien für den ebenen Spannungszustand

$$\mathfrak{s}_{xx} = 0 \quad \mathfrak{s}_{xy} = 0 \quad \mathfrak{s}_{zx} = 0$$

$$\left[\mathfrak{d}_{xx} = \left(\frac{1}{9} B_M - \frac{1}{6} J_M\right)(\mathfrak{s}_{yy} + \mathfrak{s}_{zz})\right]$$

$$\mathfrak{d}_{yy} = \frac{1}{2} J_M \mathfrak{s}_{yy} + \left(\frac{1}{9} B_M - \frac{1}{6} J_M\right)(\mathfrak{s}_{yy} + \mathfrak{s}_{zz})$$

$$\mathfrak{d}_{zz} = \frac{1}{2} J_M \mathfrak{s}_{zz} + \left(\frac{1}{9} B_M - \frac{1}{6} J_M\right)(\mathfrak{s}_{yy} + \mathfrak{s}_{zz})$$

$$\mathfrak{d}_{yz} = \frac{1}{2} J_M \mathfrak{s}_{yz}$$

Tabelle 2

Die mechanischen Grundgleichungen isotroper Medien für den ebenen Verzerrungszustand

$$\mathfrak{d}_{xx} = 0 \quad \mathfrak{d}_{xy} = 0 \quad \mathfrak{d}_{zx} = 0$$

$$\left[\mathfrak{s}_{xx} = \left(K_M - \frac{2}{3} G_M\right)(\mathfrak{d}_{yy} + \mathfrak{d}_{zz})\right]$$

$$\mathfrak{s}_{yy} = 2 G_M \mathfrak{d}_{yy} + \left(K_M - \frac{2}{3} G_M\right)(\mathfrak{d}_{yy} + \mathfrak{d}_{zz})$$

$$\mathfrak{s}_{zz} = 2 G_M \mathfrak{d}_{zz} + \left(K_M - \frac{2}{3} G_M\right)(\mathfrak{d}_{yy} + \mathfrak{d}_{zz})$$

$$\mathfrak{s}_{yz} = 2 G_M \mathfrak{d}_{yz}$$

Andererseits gibt es eine Reihe von verschiedenartigen einfachen Deformationsvorgängen, bei denen in der mathematischen Beschreibung sogar nur noch eine unabhängige Größe und nur eine Materialfunktion auftritt. Sie führen auf die skalare Theorie der mechanischen Relaxation (12). Im einzelnen handelt es sich hierbei um die isotrope Kompression, die reine Scherung und die einfache Dehnung, wobei im letzten Fall noch unterschieden werden muß, ob die Querspannungen oder die Querdehnungen verschwinden. Die entsprechenden Grundgleichungen mit den notwendigen Voraussetzungen und Abkürzungen zeigt Tab. 3. Dabei muß noch erwähnt werden, daß auch für die komplexen Modulfunktionen des reziproken *Young*schen Moduls $1/E_M$ und des reziproken Kompressionswellenmoduls $1/C_M$ eine analoge Integraldarstellung mit positiver reeller Spektralfunktion existiert, wie sie für die Modulfunktionen der Scher- und Kompressionsnachgiebigkeit in den Gln. [2] und [3] angegeben wurde.

3. Die elektromechanischen Analogien

Prinzipiell bestehen bei der Aufstellung von elektrischen Modellen für das Relaxationsverhalten eines isolierten Volumenelements ohne mikroskopische Trägheitseffekte – wie von *Kegel* (3) speziell für die skalare Theorie eingehend untersucht wurde und ganz allgemein gültig ist – vier mögliche Analogien, und zwar zwei vollständige und zwei unvollständige. Davon besitzen die ersteren einen größeren Anwendungsbereich. Deshalb sollen hier – insbesondere im Hinblick auf spätere Untersuchungen – nur die vollständigen Analogien benutzt werden. Im einzelnen unterscheidet man dabei eine strukturerhaltende und eine nichtstrukturerhaltende Analogie. Im ersten Fall (Analogie I) werden den mechanischen Deformationsgeschwindigkeiten bzw. Spannungen elektrische Spannungen bzw. Ströme zugeordnet. Dabei geht bei den Modellen der skalaren Theorie jede mechanische Parallel- bzw. Reihenschaltung wieder in eine elektrische Parallel- bzw. Reihenschaltung über. Im zweiten Fall (Analogie II) ist die Zuordnung von Spannung und Strom gerade umgekehrt, und es vertauschen sich im skalaren Fall jeweils mechanische und elektrische Parallel- und Reihenschaltung.

Tabelle 3

Einfache Deformationsvorgänge, die auf die skalare Theorie der mechanischen Relaxation führen

Deformationsart		Spannungs-Dehnungs-Beziehungen	Modulfunktion
Isotrope Kompression	$\mathfrak{d}_{xx} + \mathfrak{d}_{yy} + \mathfrak{d}_{zz} = \mathfrak{d}$ $\mathfrak{s}_{xx} = \mathfrak{s}_{yy} = \mathfrak{s}_{zz} = \mathfrak{s}$	$\mathfrak{d} = B_M \mathfrak{s}$	Kompressionsnachgiebigkeit
Reine Scherung	$\mathfrak{d}_{xx} + \mathfrak{d}_{yy} + \mathfrak{d}_{zz} = 0$	$\mathfrak{d}_{\varkappa\lambda} = \frac{1}{2} J_M \mathfrak{s}_{\varkappa\lambda}$ $\varkappa, \lambda = x, y, z$	Schernachgiebigkeit
Einfache Dehnung ohne Querspannungen	$\mathfrak{s}_{yy} = 0 \quad \mathfrak{s}_{zz} = 0$	$\mathfrak{d}_{xx} = \frac{1}{E_M} \mathfrak{s}_{xx}$	reziproker *Young*scher Modul
Einfache Dehnung ohne Querdehnungen	$\mathfrak{d}_{yy} = 0 \quad \mathfrak{d}_{zz} = 0$	$\mathfrak{d}_{xx} = \frac{1}{C_M} \mathfrak{s}_{xx}$	reziproker Kompressionswellenmodul

4. Die elektrischen Modelle für die skalare Theorie der mechanischen Relaxation

Ein qualitativer Vergleich zwischen den in Tab. 3 angegebenen Grundbeziehungen der skalaren Relaxationstheorie mit den Grundgleichungen des in Abb. 1 dargestellten elektrischen Zweipols

$$\mathfrak{u} = \mathfrak{W}\,\mathfrak{i} \qquad \mathfrak{i} = \mathfrak{G}\,\mathfrak{u} \qquad [16]$$

$\mathfrak{u}$ | Komplexe Amplituden $\mathfrak{W}$ | Komplexer Widerstand
$\mathfrak{i}$ | von Spannung u. Strom $\mathfrak{G}$ | und Leitwert

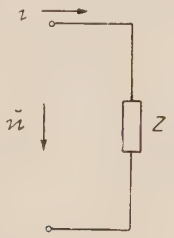

Abb. 1. Der elektrische Zweipol

führt zunächst auf das bekannte und wichtige Ergebnis, daß die elektrischen Modelle der skalaren Theorie der mechanischen Relaxation Zweipole sind. Einzelheiten über die Struktur dieser Zweipole ergeben sich aus der Spektraldarstellung der komplexen Modulfunktionen. Die entsprechenden Untersuchungen werden im folgenden am Beispiel der isotropen Kompression durchgeführt.

Analogie I

Hierbei wird der Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\mathfrak{d}}$ eine elektrische Spannung $\mathfrak{u}$ und der mechanischen Spannung $\mathfrak{s}$ ein elektrischer Strom $\mathfrak{i}$ zugeordnet, wobei sämtliche Größen komplexe Amplituden sind.

$$\dot{\mathfrak{d}} = i\,\omega\,\mathfrak{d} = \alpha\,\mathfrak{u} \qquad \mathfrak{s} = \beta\,\mathfrak{i} \qquad [17]$$

Die dabei auftretenden Faktoren α, β liegen dimensionsmäßig fest, können in der Größe aber beliebig gewählt werden, wodurch es möglich ist, das elektrische Modell in einen meßtechnisch günstigen Bereich zu legen. Werden die Beziehungen [17] in Tab. 3 eingesetzt und die Ergebnisse mit Gl. [16] verglichen, so folgt der Zusammenhang zwischen dem komplexen Widerstand $\mathfrak{W}$ des Zweipols und der komplexen Modulfunktion der Kompressionsnachgiebigkeit B_M.

$$\mathfrak{W} = a\,i\,\omega\,B_M\,. \qquad [18]$$

Dabei wurde zur Abkürzung $\beta/\alpha = a$ gesetzt. Wird außerdem für die Modulfunktion der Kompressionsnachgiebigkeit die Spektraldarstellung [7] eingeführt, so gewinnt man für den komplexen Widerstand $\mathfrak{W}$ schließlich folgende Form:

$$\mathfrak{W}(i\,\omega) = a\,i\,\omega \sum_{r=1}^{n_b} \frac{s_{br}\,B_{Sr}}{s_{br} + i\,\omega} \qquad [19]$$

Zur modellmäßigen Realisierung der Beziehung [19] geht man von der in Abb. 2 angegebenen Reihenschaltung von n_b aus einer

Abb. 2. Reihenschaltung von Parallelgliedern aus Induktivität und Widerstand

Induktivität L und einem Widerstand R bestehenden Parallelgliedern aus. Für den komplexen Gesamtwiderstand gewinnt man einen zur Gl. [19] analogen Ausdruck

$$\mathfrak{W}(i\,\omega) = i\,\omega \sum_{r=1}^{n_b} \frac{R_r}{R_r/L_r + i\,\omega}\,. \qquad [20]$$

Ein Vergleich liefert die Bestimmungsgleichungen für die einzelnen Schaltelemente.

$$\boxed{L_r = a\,B_{Sr} \qquad R_r = a\,s_{br}\,B_{Sr}\,.} \qquad [21]$$

Dabei haben neben endlichen s_{br}, B_{Sr} auch die beiden Grenzfälle

1. $s_{br} \to \infty$	B_{Sr} = endlich	$s_{br}\,B_{Sr} \to \infty$
2. $s_{br} \to 0$	$B_{Sr} \to \infty$	$s_{br}\,B_{Sr}$ = endlich

physikalische Bedeutung. Eine genauere Untersuchung dieses Tatbestandes führt auf vier mögliche Grundformen des Zweipols, die in Abb. 3 dargestellt sind. Außerdem existiert zu jeder Reihenschaltung noch eine äquivalente Parallelschaltung mit *gleicher* Anzahl Induktivitäten und Widerständen, die ebenfalls Abb. 3. zu entnehmen ist. Die zugehörigen Schaltelemente werden durch die Modulfunktion des Kompressionsmoduls K_M bestimmt und stehen mit den maßgebenden Größen der entsprechenden Spektraldarstellung [15] in folgemden Zusammenhang:

$$\boxed{L_r = \frac{a}{K_{Sr}} \qquad R_r = \frac{a\,s_{kr}}{K_{Sr}}\,.} \qquad [22]$$

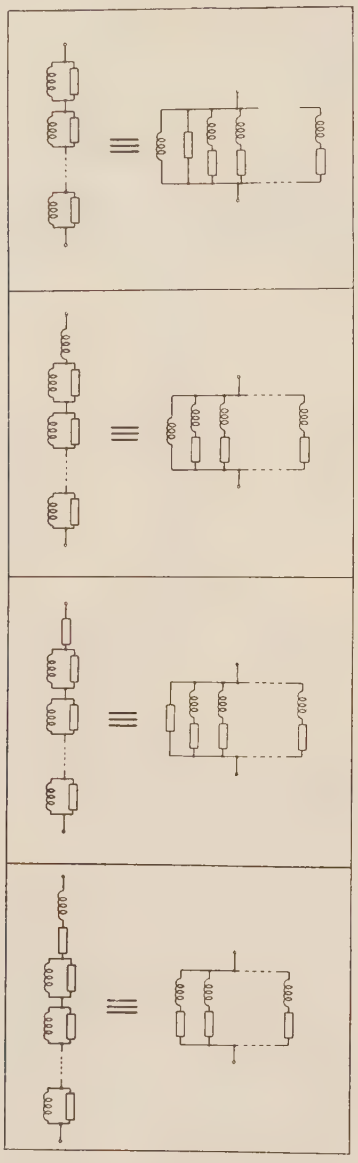

Abb. 3. Die vier Grundformen der Modelle für die skalare Relaxationstheorie (Analogie I)

Werden neben den diskreten Schaltelementen kontinuierlich verteilte Glieder zugelassen, so treten – wie an anderer Stelle (14) abgeleitet wurde – neun Grundformen auf.

Analogie II

Hierbei wird der Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\mathfrak{d}}$ ein elektrischer Strom $\mathfrak{i}$ und der mechanischen Spannung $\mathfrak{s}$ eine elektrische Spannung $\mathfrak{u}$ zugeordnet.

$$\dot{\mathfrak{d}} = \gamma\,\mathfrak{i} \qquad \mathfrak{s} = \delta\,\mathfrak{u}\,. \qquad [23]$$

Auf die gleiche Weise wie oben gewinnt man anschließend eine Beziehung zwischen dem Leitwert $\mathfrak{G}$ des Zweipols und der Spektraldarstellung [7] der Modulfunktion der Kompressionsnachgiebigkeit B_M

$$\mathfrak{G}(i\omega) = b\,i\,\omega\,B_M(i\omega) = b\,i\,\omega \sum_{r=1}^{n_b} \frac{s_{br}\,B_{Sr}}{s_{br} + i\,\omega}\,. \qquad [24]$$

Hierbei wurde zur Abkürzung $\delta/\gamma = b$ gesetzt. Unter Verwendung der dualen Schaltung (15) lassen sich die für die Analogie I gültigen Ergebnisse des letzten Abschnitts sofort auf die Analogie II übertragen. Den Ausgangspunkt bildet hierbei die in Abb. 4

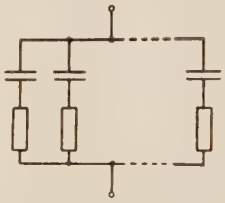

Abb. 4. Parallelschaltung von Reihengliedern aus Kapazität und Leitwert

dargestellte Parallelschaltung von n_b aus einer Kapazität C und einem Leitwert G bestehenden Reihengliedern mit den Schaltelementen

$$\boxed{C_r = b\,B_{Sr} \quad G_r = b\,s_{br}\,B_{Sr}.} \qquad [25]$$

Sie führt im allgemeinsten Fall auf die vier Grundformen der Abb. 5. Bei der äquivalenten Reihenschaltung werden die Schaltelemente durch die folgenden Beziehungen bestimmt:

$$\boxed{C_r = \frac{b}{K_{Sr}} \qquad G_r = \frac{b\,s_{kr}}{K_{Sr}}\,.} \qquad [26]$$

5. Elektrische Modelle für das mechanische Relaxationsverhalten isotroper Medien beim ebenen Formänderungszustand

Beim ebenen Formänderungszustand treten drei unabhängige Variable auf. Daraus ergibt sich, daß die entsprechenden elektrischen Modelle Sechspole mit drei Klemmenpaaren sind, wobei den Klemmenpaaren 1, 2, 3 die mechanischen Tensorkomponenten yy, yz, zz im Sinne von Gl. [17] bzw. [23] zugeordnet werden. Da die zugehörigen Gleichungssysteme zerfallen, folgt weiter, daß die Sechspole aus je einem Vierpol und einem Zweipol bestehen. Für den Zweipol kann man die bekannten Modelle der skalaren Relaxationstheorie übernehmen. Für den Vierpol ergibt sich auf Grund der symmetrischen Ge-

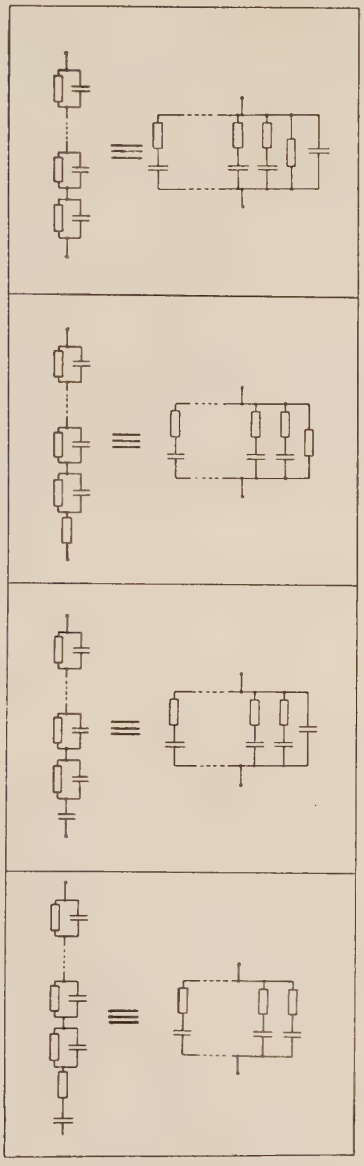

Abb. 5. Die vier Grundformen der Modelle für die skalare Relaxationstheorie (Analogie II)

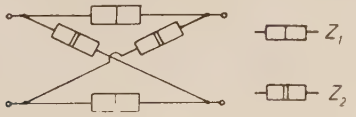

Abb. 6. Die symmetrische X-Schaltung eines Vierpols

gilt die Beziehung

$$i_l = \mathfrak{G}_1 u_l + \frac{1}{2}(\mathfrak{G}_2 - \mathfrak{G}_1)(u_1 + u_2) \quad l = 1,2\,, \quad [27]$$

wobei die Zuordnung der Spannungen und Ströme der Abb. 7 zu entnehmen ist.

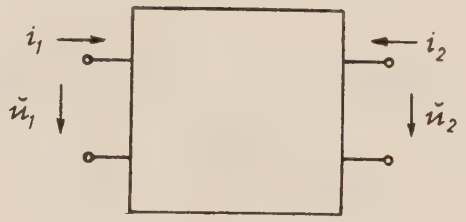

Abb. 7. Zuordnung der Spannungen und Ströme beim Vierpol

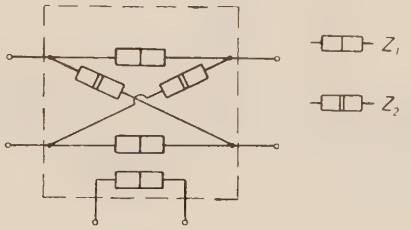

Abb. 8. Prinzipschaltbild der Modelle für den ebenen Formänderungszustand

Abb. 8 zeigt das daraus unter Hinzufügen eines Zweipols gewonnene Prinzipschaltbild der Modelle für den ebenen Formänderungszustand, während die zugehörige Spannungs- und Stromzuordnung in Abb. 9 angegeben

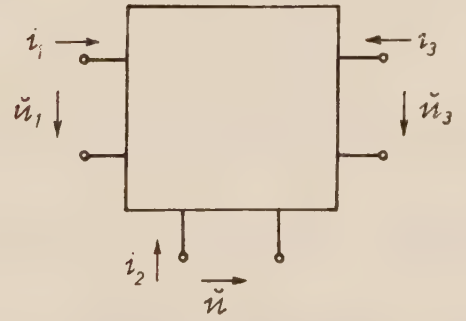

Abb. 9. Zuordnung der Spannungen und Ströme beim Modell für den ebenen Formänderungszustand

stalt der Gleichungssysteme, daß er ebenfalls symmetrisch gebaut sein muß. Die Untersuchung einiger einfacher Vierpoltypen (16) zeigt, daß die in Abb. 6 dargestellte symmetrische X-Schaltung, die zwei unabhängige – durch Querstriche gekennzeichnete – Zweipole Z_1, Z_2 enthält, für beide Analogiearten zu geeigneten Modellen führt. Für sie ist. Sämtliche in der Schaltung der Abb. 8 auftretenden Zweipole haben die in Abb. 3 bzw. 5 dargestellte Struktur. Der quantitative Zusammenhang zwischen den Zweipolen und den Modulfunktionen liefert für den Fall des ebenen Spannungszustandes Tab. 4. Die entsprechenden Beziehungen für den ebenen Verzerrungszustand sind Tab. 5 zu entneh-

men. Für die Bestimmung der einzelnen Schaltelemente gelten beim ebenen Spannungszustand Formeln, die analog den Gln. [21] und [25] gebaut sind, während beim ebenen Verzerrungszustand Beziehungen der Art [22] und [26] maßgebend sind.

Tabelle 4

Zusammenhang zwischen den komplexen Widerständen bzw. Leitwerten des in Abb. 8 dargestellten Modells für den ebenen Spannungszustand und den komplexen Modulfunktionen der Scher- und Kompressionsnachgiebigkeit

Analogie I	Analogie II
$\mathfrak{W}_1 = a i\omega \frac{1}{2} J_M$	$\mathfrak{G}_1 = b i\omega \frac{1}{2} J_M$
$\mathfrak{W}_2 = a i\omega \left(\frac{1}{6} J_M + \frac{2}{9} B_M\right)$	$\mathfrak{G}_2 = b i\omega \left(\frac{1}{6} J_M + \frac{2}{9} B_M\right)$

Tabelle 5

Zusammenhang zwischen den komplexen Widerständen bzw. Leitwerten des in Abb. 8 dargestellten Modells für den ebenen Verzerrungszustand und den komplexen Modulfunktionen des Scher- und Kompressionsmoduls

Analogie I	Analogie II
$\mathfrak{G}_1 = \frac{1}{a i\omega} 2 G_M$	$\mathfrak{W}_1 = \frac{1}{b i\omega} 2 G_M$
$\mathfrak{G}_2 = \frac{1}{a i\omega} \left(\frac{2}{3} G_M + 2 K_M\right)$	$\mathfrak{W}_2 = \frac{1}{b i\omega} \left(\frac{2}{3} G_M + 2 K_M\right)$

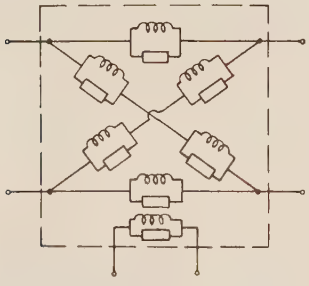

Abb. 10. Das vollständige Modell für den ebenen Formänderungszustand für ein einfaches Beispiel (Analogie I)

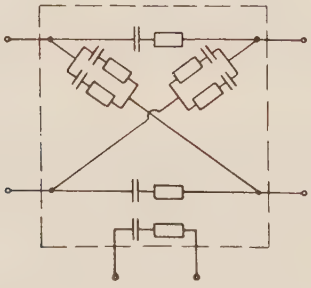

Abb. 11. Das vollständige Modell für den ebenen Formänderungszustand für ein einfaches Beispiel (Analogie II)

Abb. 10 zeigt für den Fall der Analogie I ein einfaches Beispiel eines vollständigen Modells. Das bei Verwendung der Analogie II auftretende entsprechende Modell ist in Abb. 11 dargestellt.

6. Elektrische Ersatzschaltungen für das mechanische Relaxationsverhalten beim ebenen Formänderungszustand

Die im letzten Kapitel abgeleiteten Modelle für den ebenen Formänderungszustand haben – wie die bekannten Modelle der skalaren Theorie – Eigenschaften, wodurch sie neben ihrem theoretischen Wert auch für den Aufbau von Analogierechenmaschinen besondere Bedeutung besitzen. Sie haben eine relativ einfache Struktur und bestehen nur aus bekannten (positiven) Schaltelementen.

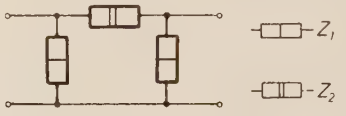

Abb. 12. Die symmetrische Π-Schaltung eines Vierpols

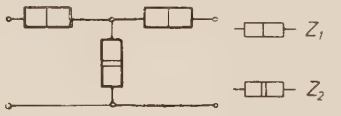

Abb. 13. Die symmetrische T-Schaltung eines Vierpols

Daneben lassen sich aber auch Modelle angeben, die strukturell noch einfacher gebaut sind, dafür aber teilweise negative Schaltelemente enthalten. Modelle dieser Art, die besonders für theoretische Untersuchungen geeignet sind, sollen im folgenden elektrische *Ersatzschaltungen* genannt werden.

Dabei kann man z. B. von der symmetrischen Vierpol-Π-Schaltung der Abb. 12 ausgehen, aber auch die symmetrische Vierpol-T-Schaltung der Abb. 13 führt zum Ziel. In Abb. 14 bzw. 15 sind die daraus gewonnenen Ersatzschaltungen für den ebenen Form-

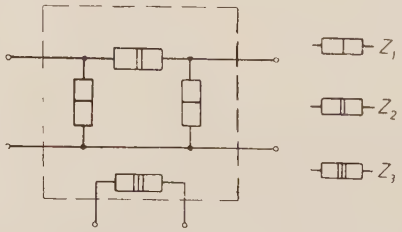

Abb. 14. Ersatzschaltung für den ebenen Formänderungszustand

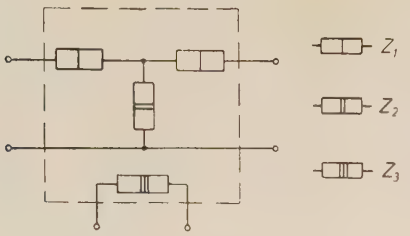

Abb. 15. Ersatzschaltung für den ebenen Formänderungszustand

änderungszustand dargestellt. Gewisse Einschränkungen treten auf, wenn man fordert, daß nur lineare Beziehungen zwischen den komplexen Widerständen bzw. Leitwerten der in den Ersatzschaltungen enthaltenen Zweipole und den komplexen Modulfunktionen auftreten sollen. Dann kann man beim ebenen Spannungszustand bei Anwendung der Analogie I nur vom T-Schaltbild ausgehen, während bei Anwendung der Analogie II nur das Π-Schaltbild geeignet ist. Beim ebenen Verzerrungszustand ist die Zuordnung gerade umgekehrt.

7. Elektrische Ersatzschaltungen für das allgemeine Relaxationsverhalten isotroper Medien

Beim allgemeinen tensoriellen Verhalten isotroper Medien treten sechs unabhängige Variable auf. Daraus ergibt sich, daß die entsprechenden Modelle Zwölfpole mit sechs Klemmenpaaren sind, wobei die Klemmenpaare 1 bis 6 den mechanischen Tensorkomponenten xx, xy, yy, yz, zz, zx im Sinne von Gl. [17] bzw. [23] zugeordnet werden. Da das zugehörige Gleichungssystem zerfällt, folgt weiter, daß die Zwölfpole aus je einem Sechspol und drei identischen Zweipolen bestehen. Für die Zweipole kann man analog wie beim ebenen Formänderungszustand die bekannten Modelle der skalaren Relaxationstheorie übernehmen. Für den Sechspol ergibt sich auf Grund der symmetrischen Gestalt des Gleichungssystems, daß er ebenfalls vollsymmetrisch sein muß.

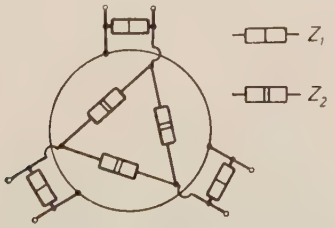

Abb. 16. Die vollsymmetrische Π-Schaltung eines Sechspols

Sechspole, die auf Modelle mit einfacher Struktur und *positiven* Schaltelementen führen, konnten bisher noch *nicht* gefunden werden.

Dagegen lassen sich für elektrische Ersatzschaltungen geeignete Sechspole leicht angeben. Geht man z. B. von der vollsymmetrischen Π-Schaltung (17) der Abb. 16 aus, bei der gilt

$$\mathfrak{i}_l = (\mathfrak{G}_1 + 3\,\mathfrak{G}_2)\,\mathfrak{u}_l - \mathfrak{G}_2(\mathfrak{u}_1 + \mathfrak{u}_2 + \mathfrak{u}_3) \quad l = 1,2,3\,, \quad [26]$$

so wird die Ersatzschaltung des isotropen Körpers durch die Abb. 17 vermittelt, wobei die Zuordnung der Spannungen und Ströme der Abb. 18 bzw. 19 zu entnehmen ist. Die zu-

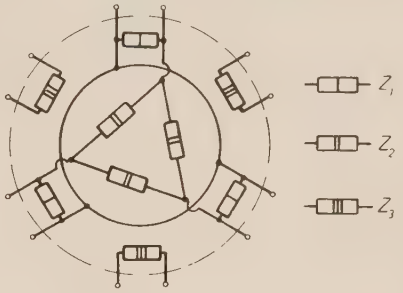

Abb. 17. Ersatzschaltung für das allgemeine tensorielle Verhalten isotroper Medien

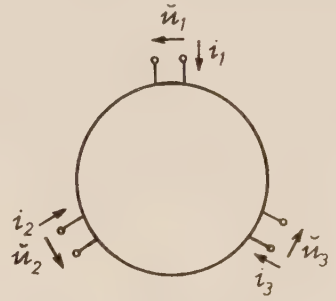

Abb. 18. Zuordnung der Spannungen und Ströme beim vollsymmetrischen Sechspol

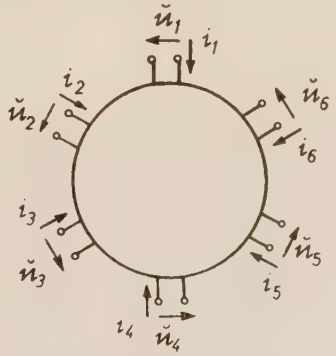

Abb. 19. Zuordnung der Spannungen und Ströme beim Modell für das allgemeine tensorielle Verhalten isotroper Medien

Tabelle 6

Zusammenhang zwischen den komplexen Leitwerten der in Abb. 17 dargestellten Ersatzschaltung isotroper Medien und den komplexen Modulfunktionen des Scher- und Kompressionsmoduls bzw. der Scher- und Kompressionsnachgiebigkeit

Analogie I	Analogie II
$\mathfrak{G}_1 = \frac{1}{ai\omega} 3K_M$	$\mathfrak{G}_1 = bi\omega \frac{1}{3} B_M$
$\mathfrak{G}_2 = \frac{1}{ai\omega}\left(\frac{2}{3}G_M - K_M\right)$	$\mathfrak{G}_2 = bi\omega\left(\frac{1}{6}J_M - \frac{1}{9}B_M\right)$
$\mathfrak{G}_3 = \frac{1}{ai\omega} 2G_M$	$\mathfrak{G}_3 = bi\omega \frac{1}{2} J_M$

gehörigen Formelbeziehungen zwischen den komplexen Leitwerten der darin enthaltenen Zweipole und den komplexen Modulfunktionen der Scher- und Kompressionsnachgiebigkeit bzw. des Scher- und Kompressionsmoduls zeigt Tab. 6. Sämtliche Zweipole haben wiederum die in den Abb. 3 bzw. 5 angegebene Struktur, wobei allerdings entsprechend dem auftretenden negativen Vorzeichen auch negative Schaltelemente vorkommen. Die einzelnen Schaltelemente werden durch Formeln berechnet, die analog den Gln. [22] und [25] gebaut sind. Es sei noch erwähnt, daß man auch von der vollsymmetrischen Sechspol-T-Schaltung der Abb. 20 ausgehen kann. Dann tritt die in Abb. 21 angegebene Ersatzschaltung auf.

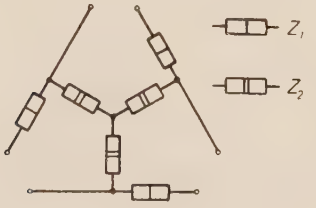

Abb. 20. Die vollsymmetrische T-Schaltung eines Sechspols

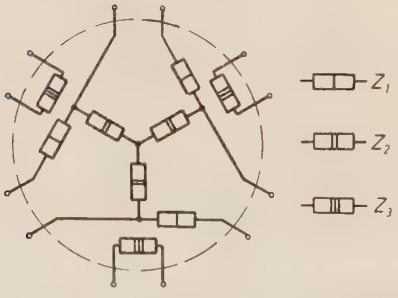

Abb. 21. Ersatzschaltung für das allgemeine tensorielle Verhalten isotroper Medien

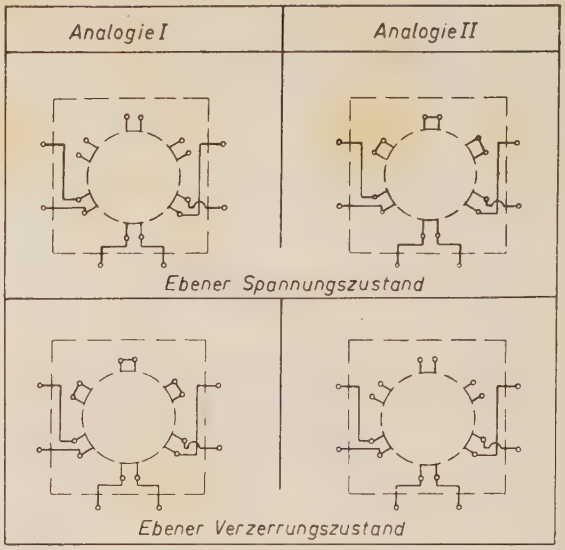

Abb. 22. Modelldarstellung des ebenen Formänderungszustandes als Spezialfall des allgemeinen tensoriellen Verhaltens isotroper Medien

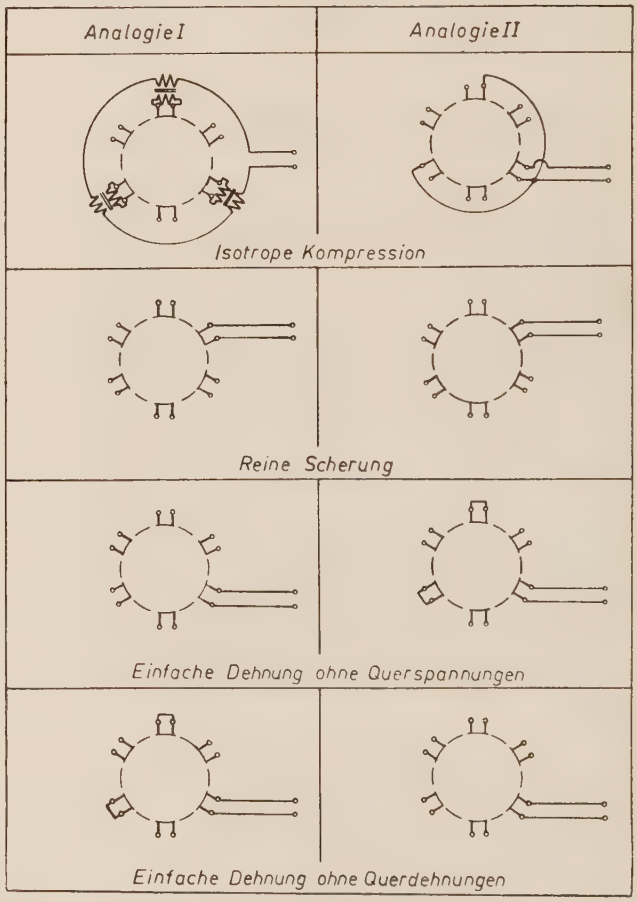

Abb. 23. Modelldarstellung der auf die skalare Theorie der mechanischen Relaxation führenden einfachen Deformationsvorgänge als Spezialfall des allgemeinen tensoriellen Verhaltens isotroper Medien

Abb. 22 zeigt, wie der Zwölfpol des allgemeinen tensoriellen Verhaltens isotroper Medien beim ebenen Formänderungszustand in einen Sechspol übergeht. Andererseits ist in Abb. 23 dargestellt, wie aus dem Zwölfpol bei den einzelnen einfachen Deformationsvorgängen der skalaren Relaxationstheorie ein Zweipol entsteht.

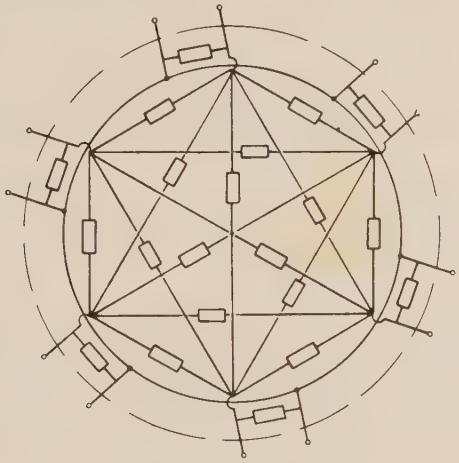

Abb. 24. Ersatzschaltung für das Relaxationsverhalten anisotroper Medien

Schließlich sei noch ohne nähere Ableitung eine Ersatzschaltung für das Relaxationsverhalten anisotroper Medien (18) angegeben. Es ist die Zwölfpol-Π-Schaltung der Abb. 24, die 21 unabhängige Zweipole enthält. Eine analoge T-Schaltung läßt sich nur unter Verwendung von idealen Übertragern aufbauen.

Zusammenfassung

Es werden elektrische Modelle für das mechanische Relaxationsverhalten isotroper Medien abgeleitet.

Ausgehend von den bekannten Zweipolen der skalaren Theorie werden zunächst für den ebenen Formänderungszustand Modelle aus bekannten positiven Schaltelementen aufgebaut. Diese sind Sechspole, die aus je einem symmetrischen Vierpol und einem Zweipol bestehen.

Für das allgemeine tensorielle Verhalten isotroper Medien werden unter Verwendung von negativen Schaltelementen strukturell einfach gebaute Ersatzschaltungen ermittelt. Diese werden durch Zwölfpole gebildet, die sich aus je einem vollsymmetrischen Sechspol und drei identischen Zweipolen zusammensetzen.

Schrifttum

1) *Kästner, S.*, Kolloid-Z. **157**, 133 (1958).
2) *Jenckel, E.*, Kolloid-Z. **134**, 47 (1953).
3) *Kegel, G.*, Kolloid-Z., **135** 125 (1954).
4) *Gross, B.*, J. Polymer Sci. **20**, 371 (1956).
5) *Bilmes, L.*, J. Sci. Instrum. **22**, 16 (1945).
6) *Alfrey, T.*, Quart. Appl. Math. **3**, 143 (1945).
7) *Treloar*, L. R. G., The Physics of Rubber Elasticity, S. 225 (Oxford 1949).
8) *Kuhn, W.*, Helv. Chim. Acta **30**, 487 (1947).
9) *Klotter, K.*, Ing. Arch. **18**, 291 (1950).
10) *Hecht, H.*, Schaltschemata und Differentialgleichungen elektrischer und mechanischer Schwingungsgebilde (Leipzig 1950).
11) *Reichardt, W.*, Frequenz **6**, 25, 50, 72 (1952).
12) *Kästner, S.* und *E. Schlosser*, Kolloid-Z. **152**, 116 (1957).
13) *Biezeno, C. B.* und *R. Grammel*, Technische Dynamik Bd. I (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1953) S. 104.
14) *Schlosser, E.* und *S. Kästner*, Kolloid-Z. **155**, 97 (1957).
15) *Feldtkeller, R.*, Duale Schaltungen der Nachrichtentechnik (Berlin 1948).
16) *Feldtkeller, R.*, Einführung in die Vierpoltheorie der elektrischen Nachrichtentechnik (Leipzig 1948).
17) *Schmitt, G.*, Arch. Elektrotechn. **40**, 177 (1951).
18) *Kästner S.*, Kolloid-Z. **156**, 142 (1958).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

The Electrical Conductivity of Colloidal Tungstic Acid

By Rama Shanker Rai

With 2 figures

(Received October 5, 1956)

The colloidal solutions of tungstic, molybdic, vanadic and antimonic acids are reported to be acidic in reaction due to the dissociation of polyacids (1). The polymerised anions have a tendency to aggregate on further ageing. Such colloidal solutions, therefore, contribute to electrical conductivity due to hydrogen ions and polymerised anions present.

Dhar and *Ghosh* (1) have suggested that these sols should behave as colloidal electrolytes. Obviously as the polymerisation increases with time, there is a drop in the electrical conductivity and it remains to be seen whether the electrical conductivity of these gegenions behave as micelles of colloidal electrolytes. In general the conductance of the colloidal electrolytes like soap solutions, that is the value of λ or the equivalent conductance of the micelle, passes through a minimum value, when plotted against $\sqrt{C}$. The equivalent conductance of colloidal tungstic acid can be determined with reference to the amount of hydrogen ions present in the system (3). Assuming that the conductivity of the sol is due to the micelle only, the equivalent conductivity of the micelle can be found by

$\lambda = 1000$. K/C, where C is the equivalent concentration of gegenions per litre and K is the specific conductivity of the micelle. In this paper the equivalent conductance of sols of tungstic acid of various dilutions has been measured.

The effect of ageing of the sols has also been investigated.

Experimental

Sols were prepared by peptizing freshly precipitated tungstic acid, in order to avoid association of any sodium with the colloidal particles. A concentrated solution of A. R. sodium tungstate was acidified with A. R. hydrochloric acid at 0°C till the precipitation was complete. Large excess of hydrochloric acid was avoided. The supernatent liquid was washed by decantation several times, until the liquid was free from chloride ions. The voluminous white precipitate was taken in a parchment bag, well washed with distilled water and dialysis continued for three weeks. The dialysate being changed twice daily when the sol became free of chloride ions. The sols so formed were opalascent and stored in jena glass bottles.

For the determination of specific conductivity and p_H of the sols the same procedures were adopted as described earlier (4). The sols were diluted by mixing conductivity water, where necessary and the conductivity of water being small, it has been neglected in calculation.

Sols were left in jena bottles for three months and five months respectively and their conductivity and p_H values were determinded again. The results for such measurements are plotted in figures 1 and 2.

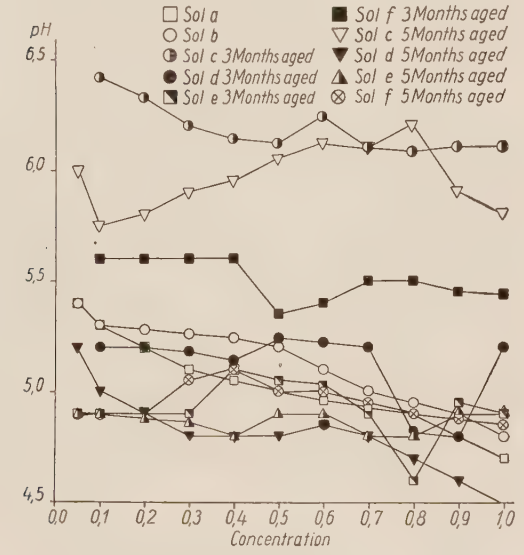

Fig. 1. Function of dilution on tungstic acid sols

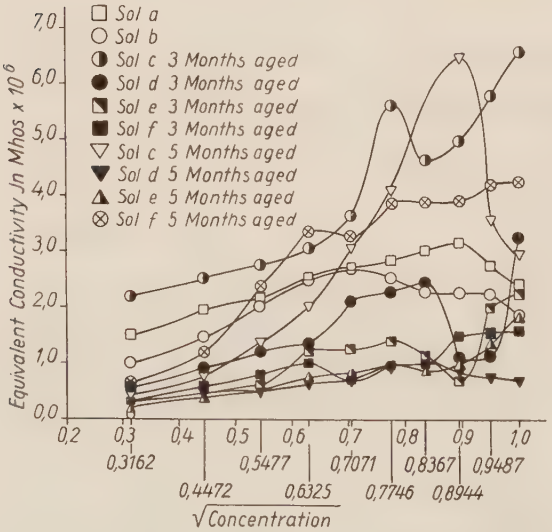

Fig. 2. Equivalent conductivity as function of square root of concentration

Discussion

The results show that the p_H varies with dilution and the results are plotted in figure 1.

It will be of interest to note that *Rabinovich* and *Kargin* (5) reported an increase in the p_H value for this sol and they observed that the increase becomes slow with increasing dilution and after a certain stage it again shows an increase. Hence we are in agreement with the view that with the progressive dilution of the colloidal particles they become smaller and finally pass into solution. Similar conclusion was drawn by *Ghosh* and *Bhatia* (6) for tungstic and molybdic acid as early as 1929.

The equivalent conductivity of the sols calculated on this basis and plotted in figure 2 are interesting. In the case of the fresh sols the equivalent conductivity goes on increasing with increasing concentrations, passes through a maxima and then decreases again.

This behaviour appears unusual, but is very much similar to the results of *Robinson* (7) for some solutions of dye stuffs. Similar observations are recorded by *Ralston, Eggenberger* and *Dubrow* (8) for quarternary ammonium chloride, which are of high molecular weight, where the conductivity first rises above that for infinite dilution and then falls in the usual manner on increasing concentration. Identical results have also been reported by *Brown, Grieger*, and *Kraus* (9) for hexadecyl pyridinium iodate and octadecyl pyridinium iodate. It should be pointed out here that in all these cases the size of the colloidal unit is small and by dilution their size decreases further. *McBain* (10) suggested that with increasing concentration the spherical ionic micelles form aggregates of a number of ions of like sign and such aggregate will naturally show increased conductivity. Similarly *Robinson* (loc. cit.) opined that the increase in conductivity is due to the formation of micelles having a higher conductivity than the single cation from a solution of methylene blue. It is known for tungstic acid that it has a definite solubility and that on dilution there is less aggregation and resolution into smaller units, which finally pass into solution state.

Here in this respect the tungstic acid sol shows a remarkable similarity with that of some dyes, such as methylene blue, benzopurpurine etc. On further increase in conductivity, specially in aged samples, a large amount of undissociated acid aggregates to

form particles of colloidal dimension and it is no wonder that polymerised anions are adsorbed on the surface to produce negatively charged so-called 'nearly neutral micelles' by *McBain* (11). This results into the lowering of the electrical conductivity. Our experimental results with aged sol samples show that after a maximum of electrical conductance is reached, with increasing concentration there is a fall in the electrical conductance reaching a minimum, after which the remaining aggregated anions further aggregate to lead to increased conductivity. It will be of interest to note that the existence of both a maxima and minima is limited to the sols aged up to a certain extent, whilst the stage of minimum is not observable either with fresh sample or with samples of considerable ageing.

McBain has recognised the existence of different kinds, sizes, shapes, and composition of micelles (12). According to him at least two kinds of micelles may exist. They may unite either by the slight dissociation of aggregated molecules or they get electrically charged by the preferential adsorption of anions.

Such units are characterised by low conductivity. But in another case they are formed by the association and the aggregation of the ions themselves to yield particles of colloidal dimensions, which contribute an increase in conductance. It appears that the sol of tungstic acid aged to the extent of two months possesses the characteristic properties of both a dyestuff like methylene blue, benzopurpurine etc., in dilute state, and a colloidal soap in concentrated state. Hence in extreme dilution the particles are very fine, approaching the size of the components in true solution and that in the concentration state they are colloidal units of larger dimensions and contains a large number of polmerised anions, developing the same behaviour as that of colloidal electrolytes, namely soaps. It has been established that tungstic acid rapidly polymerises with age and in general all hydrous oxides lose their adsorptive capacity on ageing. It is for this reason that a fresh sample of tungstic acid does not produce large amount of aggregated substances in the system and therefore does not show a minimum preceded by a maximum in the electrical conductance curve. Again as the aggregation reaches the maximum on extreme ageing the behaviour of the fresh sols in dilute state is not observed so that in this case, the minima in the electrical conductance is not observed.

It is necessary now to point out that in general the sols on ageing have a tendency to develop increased acidity. This can be easily explained on the view-point that colloidal particles which have anions adsorbed on the polymerised tungstic acid gradually become unstable due to their decrease in the adsorptive capacity for the stabilizing ions. Hence hydrogen ions from the double layer are released, which is then responsible for the increase in acidity of the system. We have, therefore, postulated that a tungstic acid sol contains two types of colloidal particles, namely (1) the polymerised anions acting as colloidal micelles contributing greater electrical conductivity and (2) the polymerised undissociated tungstic acid electrically charged by the preferential adsorption of anions of tungstic acid or hydroxyl ions and these units are not as conducting as the former ones.

I am thankful to the Ministry of Education, Government of India for the award of Senior Research Training Scholarship to me to enable me to carry out this work. I am thankful to Dr. *S. Ghosh* for his valuable guidance.

Summary

It has been observed that during the dilution of tungstic acid the p_H value varies and the variation becomes slow with increasing dilution and after a certain stage it again increases. Thus with the progressive dilution the colloidal particles become smaller and finally pass into true solution.

The equivalent conductivity of a fresh tungstic acid sol goes on increasing with increasing concentration. It passes through a maxima and then decreases again. This behaviour is similar to that of certain dyestuffs like methylene blue, benzopurpurine, etc. and also like quarternary ammoniūm chloride, hexadecyl pyridinium iodate and octadecyl pyridinium iodate, which are classed as colloidal electrolytes.

When tungstic acid is aged both maxima and minima appear for the equivalent conductivity, but this stage of minimum is not observable either with the fresh sol or with samples of extreme age. Thus the sol of tungstic acid possesses the characteristic properties of a dyestuff and a colloidal soap, which are due to aggregation. Thus the colloidal tungstic acid develops the property of a colloidal electrolyte and this effect is more prominent in the case of sols aged for two or three months.

Zusammenfassung

Es wurde beobachtet, daß während der Verdünnung von Wolframsäure der p_H-Wert variiert und die Variation mit steigender Verdünnung zunächst langsam und nach einem gewissen Stand wieder stärker wird. So werden die Kolloidpartikel mit steigender Verdünnung kleiner, und der Vorgang geht über in wahre Lösung.

Die Äquivalentleitfähigkeit eines frischen Wolframsäuresols beginnt mit wachsender Konzentration anzusteigen, läuft durch ein Maximum und sinkt wieder ab. Das Verhalten ist dem gewisser Farbstoffe wie Methylenblau, Benzopurpurin usw. ähnlich. Es ähnelt auch dem von quarternärem Ammoniumchlorid, Hexadecyl-Pyridinium-Jodat und von Octadecyl-Pyridinium-Jodat, die als Kolloid-Elektrolyte klassifiziert werden.

Wenn Wolframsäure gealtert wird, erscheinen sowohl Maxima wie Minima für die Äquivalentleitfähigkeit, doch sind Stadien des Minimums weder an frischen noch an extrem gealterten Solen beobachtbar. So besitzt Wolframsäuresol charakteristische Eigenschaften von Farbstoff und kolloider Seife, zuzuschreiben einer Aggregation. Kolloide Wolframsäure entwickelt die Eigenschaften eines Kolloid-Elektrolyten und dieser Effekt ist ausgesprochener im Falle von zwei oder drei Monate alten Solen.

References

1) *Ghosh* and *Dhar*, Allahabad University Studies **1943**, 417.
2) *Ghosh* and *Dhar*, J. Phys. Chem. **33**, 1905–21 (1929).
3) *Hartley*, Trans. Farad. Soc., **34**, 1284 (1938); Kolloid-Z. **88**, 22 (1939).
4) *Rai* and *Ghosh* Kolloid-Z. **142**, 104 (1955).
5) *Rabinovich* and *Kargin*, Trans. Farad. Soc. **31**, 55 (1935).
6) *Ghosh* and *Bhatia*, Z. anorg. Chemie **184**, 135 (1929).
7) *Robinson*, Trans. Farad. Soc. **31**, 248, 250 (1935).
8) *Ralston, Eggenberger, Dubrow*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 977 (1948).
9) *Brown, Grieger* and *Krans*, J. Am. Chem. Soc. **71**, 97 (1949).
10) *McBain*, Colloid Science, p. 257 (New York 1950).
11) *McBain*, Colloid Science, p. 256 (New York 1950).
12) *McBain*, Colloid Science, p. 256 (New York 1950).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*
Herausgeber und Verlag

Aus dem physikalischen Laboratorium der Pintsch Bamag AG, Berlin NW 87

Über den Einfluß von Gammastrahlung auf gelöstes Selen

Von Rudolf Auerbach

(Eingegangen am 20. März 1958)

Metallisches und metalloides Selen lösen sich in Pyroschwefelsäure – dem Halbhydrat von SO_3 – mit gelber bzw. grüner Farbe auf. In früheren Arbeiten[1]) wurde wahrscheinlich gemacht, daß es sich dabei um *elementare* Lösungen handelt. Kryoskopisch wurde Se für die Lösung der metallischen Modifikation und Se_2 für diejenige der metalloiden Modifikation gefunden.

Disperses Metalloid beliebiger Teilchengröße geht bei Temperaturen von ca. 130° C unter entsprechender Farbänderung monotrop in die metallische Modifikation über. Bei den molekularen Lösungen verdoppelt sich nach dieser Behandlung die Gefrierpunktserniedrigung, d. h. aus Se_2 werden 2 Se.

Setzt man die grünen Lösungen des Metalloids der Einwirkung eines Kobalt-60-Strahlers (3 Curie im Abstand von 2 cm) aus, so erfolgt auch bei Zimmertemperatur in einigen Stunden Umschlag in das Gelb der metallischen Modifikation. Die benutzten Lösungen enthielten 0,1% Selen. Die Quantenausbeute liegt in der Größenordnung von 10^5 mol/h.

[1]) *Schrifttum R. Auerbach*, Kolloid-Z. **38**, 343 (1926) und Z. f. phys. Chem. **121**, 337 (1926).

Tagungsberichte

Bericht über die XII. japanische Kolloid-Tagung vom 5.—8. Oktober 1957

Von N. Sata (Osaka)

Die *XII. japanische Kolloid-Tagung*, unterstützt von der japanischen chemischen Gesellschaft, fand vom *5. bis 8. Oktober 1957 in der Kanazawa-Universität* statt.

Über 200 Kolloidwissenschaftler und interessierte Vertreter der Nachbarfächer aus ganz Japan waren versammelt; die Hälfte von ihnen kam aus der Industrie.

An den drei Tagen wurden folgende 54 Vorträge kolloidwissenschaftlichen Inhalts gehalten und durch lebhafte Diskussionen ergänzt:

Erster Teil: **Mizellen-, Grenflächenforschung und Adsorption.**

1) *T. Nakagawa* und *H. Inoue* (Forschungslabor der SIONOGI-Pharmazeutischen Fabrik, Osaka): Die Mizellengewichte nicht-ionischer oberflächenaktiven Substanzen; 1. Mitteilung: Die Untersuchung durch Diffusion und Viskosität.
2) *T. Nakagawa* und *K. Kuriyama H. Inoue* und *T. Oyama* (wie oben und wissenschaftliche Fakultät

der Osaka-Universität): 2. Mitteilung: Die Untersuchung durch Lichtzerstreuung.

3) *A. Kitahara* (Wissenschaftliche Fakultät der TOHO-Universität, Tiba): Die Untersuchung der Mizellenbildung in non-polaren Lösungsmitteln mit Thermistoren.

4) *B. Tamamushi, M. Sirai* und *K. Tamaki* (Tokyo-Universität, Tokyo): Über die Mizellenstruktur der Ölsäure und Elaidinsäure.

5) *N. Sata* und *H. Kisimoto* (Osaka-Universität, Osaka): Die Wirkung der γ-Strahlen auf Farbstoffe in den Mizellen oberflächenaktiver Substanzen.

6) *H. Kanbe* und *T. Mita* (wissenschaftliches und technisches Institut der Tokyo-Universität, Tokyo): Die infrarote Absorption der Cobaltseife.

7) *K. Inô, K. Meguro, T. Kondo, K. Gôko* und *O. Yoda* (NEDU-Institut der MUSASI-Universität, Tokyo): Die Untersuchung der Krafft-Punkte: 4. Mitteilung.

8) *K. Eda* und *J. Matuda* (Gakusyûin-Universität), *S. S. Maruyama* und *B. Tanamushi* (Tokyo-Universität): Die Oberflächenchemie amphoterer langkettiger Elektrolyte: 2. Mitteilung: Die elektro-kapillare Erscheinung der Betainlösung.

9) *K. Eda, J. Matuda* und *B. Tamamushi* (wie oben): 3. Mitteilung: Die Oberflächenspannung und -Potential der Betainlösung.

10) *A. Watanabe, F. Tuzi* und *S. Ueda* (Chemisches Institut der Kyoto-Universität): Über die Oberflächenaktivität der Pflanzenhormone.

11) *T. Isemura, T. Yamasita* und *K. Ikeda* (Wissenschaftliches und technisches Institut der Osaka-Universität): Die oberflächenchemische Forschung der Modellsubstanzen der Eiweißstoffe: 7. Mitteilung: Die Molekularfilme von Polytyrosin und seinen Derivaten.

12) *T. Isemura, K. Ikeda* und *T. Yamasita* (wie oben): 8. Mitteilung: Die Molekularfilme von Polyprolin und seiner Copolymeren.

13) *H. Kakiyama* und *H. Kamei* (Reichsanstalt der Industrie, Tokyo): Die Untersuchung der Gerbung durch „Sumi-Nagasi".

14) *T. Tatibana* und *N. Okuda* (Otyanomizu Frauenuniversität, Tokyo): Über die zweidimensionale Thixotropie.

15) *H. Ezaki* und *M. Kasiwagi* (Chemisches Institut der Mituwa-Seifenfabrik, Tokyo): Die Messung der Oberflächenviskosität mit einem neuen Viskosimeter mit rotierendem Zylinder.

16) *S. Okazaki, T. Sasaki* und *I. Sano* (Tokyo Metropolitan Universität, Tokyo): Über eine Erkenntnis bei der Entschäumung.

17) *T. Kiyomiya* und *T. Sasaki* (wie oben): Eine neue Meßmethode der Adsorption an flüssigen und festen Oberflächen durch Benutzung radioaktiver Indikatoren.

18) *R. Matuura* und *R. Simosawa* (Kyusyu Universität, Hukuoka): Die Adsorption der oberflächenaktiven Substanzen an festen Oberflächen.

19) *S. Miyamoto* (wie oben): Über die Wirkung der Metallionen an Grenzflächenerscheinungen: 2. Mitteilung: Die Wirkung der Elektrolyte bei Emulsionen.

20) *T. Kondo, K. Megruo, H. Nito, K. Ino* und *O. Yoda* (Nezu chemisches Institut der Musasi Universität, Tokyo): Über die Wechselwirkung zwischen oberflächenaktiven Substanzen und Farbstoffen.

21) *K. Sato, Y. Matumura, K. Miyakawa* (Tokyo medizinische Universität für Frauen, Tokyo): Über die Wirkung von kationischen Seifen an hydrophilen Kolloiden.

22) *H. Hirata, S. Saito* und *N. Sata* (Osaka Universität, Osaka): Die Wechselwirkung zwischen oberflächenaktiven Substanzen und Hochpolymeren.

23) *Y. Isemura, T. Takagi* und *A. Imanisi* (Wissenschaftliches und technisches Institut der Osaka Universität): Die Wechselwirkung zwischen oberflächenaktiven Substanzen und Hochpolymeren (Elektrophoretische Untersuchung Takaamylase-A in Na-Dodezyl-Sulfat-Lösung).

24) *K. Sato, Y. Matuura* und *H. Miyakawa* (Tokyo medizinische Universität für Frauen): Über die Einflüsse der Grenzflächenerscheinungen an chemischen Gleichgewichten.

25) *O. Yoda, K. Isikawa, K. Meguro, K. Ino* und *T. Kondo* (Nezu chemisches Institut der Musasi Universität): Über die Hydrophilität des Polyoxyäthylen-Radikals.

26) *H. Takemura* (Sinsyu Universität, Ueda, Nagano-Präfektur): Die optische Untersuchung der Koagulation von Jodsilber-Kolloiden durch oberflächenaktive Substanzen.

Zweiter Teil: **Allgemeine Kolloide und Teilchenverteilung.**

1) *K. Nagamatu* (Kyusyu Universität, Hukuoka): Die Kleinwinkelzerstreuung von Röntgenstrahlen an Kolloiden: 5. Mitteilung: Die Messung der Dispersitätsverteilung von Kolloidteilchen.

2) *H. Azumi, T. Aburai, H. Utuki* und *K. Tamiya* (Tohoku Universität, Sendai): Die Untersuchung von Submikro-Pulvern: Die Messung der Dispersitätsverteilung verschiedener Silikagele durch Röntgen- und Adsorptionsmethoden.

3) *K. Takiyama* (Chemisches Institut der Kyoto Universität): Die Herstellung monodisperser Teilchen: 2. Mitteilung: Der Bariumsulfat-Niederschlag nach der EDTA-Methode.

4) *E. Suito, N. Ueda* und *Y. Matumura* (wie oben): Eine automatische Zähleinrichtung der Dispersitätsmessung durch eine mikroskopische Methode.

5. *Y. Huzitani* und *I. Sano* (Nagoya Universität, Nagoya): Über die Nebelbildung der Dialkylphthalat-Homologen.

6) *S. Kitani* und *I. Sano* (wie oben): Die Untersuchung monodisperser Aerosole: Die Wirkung verschiedener Keime bei der Herstellung des Schwefel-Rauches.

7) *Y. Huzitani* und *I. Sano* (wie oben): Die Messung der Dispersionsverteilung durch Sedimentation der Aerosole.

8) *M. Miura* und *T. Otani* (Hirosima Universität, Hirosima): Über den Mikrokristall von Strontiumsulfat.

9) *R. Ueda* (Kyoto Universität, Kyoto): Die Elektronenmikrobeugungsuntersuchung des Vorganges der W-Teilchenbildung aus WO_3 durch H_2-Reduktion.

10) *R. Goto, N. Koizumi* und *T. Hanai* (Chemisches Institut der Kyoto Universität): Über die dielektrischen Eigenschaften der Suspensionen und den Einfluß der Feuchtigkeit.

11) *Y. Kobatake* und *S. Inoue* (Tokyo technische Universität, Tokyo): Über das dynamische Problem festdisperser Systeme.

12) *Y. Kobatake* und *S. Inoue* (wie oben): Über die Rolle der Lösungsmittelmoleküle bei der Membranerscheinung.

13) *T. Kubota* und *T. Goto* (Matuda Institut der Tokyo-Sibaura Werke, Tokyo): Über den Einfluß der Elektrolyte bei der Elektrophorese der Karbonatteilchen, dispergiert in Nitrozelluloselösung.

14) *S. Motida* und *K. Hirama* (Tombow-Bleistiftwerke, Tokyo): Die Untersuchung disperser fester Systeme: 1. Mitteilung: Über dynamische Eigenschaften des Systems „Wachs-Tonerde".

15) *H. Takahasi* (Tokyo Universität): Über Mörserung der Tonmineralien; 4. Mitteilung: Der Versuch nasser Mörserung der Kaolinmineralien.
16) *M. Seno, T. Nakagawa* und *H. Akamatu* (Tokyo Universität): Rheologische Untersuchung der Suspensionen, insbesondere über ihre nicht-lineare Viskoelastizität.
17) *H. Kuroda* und *H. Akamatu* (wie oben): Über die Struktur graphitisierter Kohlen.
18) *A. Muta* (Hitachi-Werke, Tokyo): Über die Dispersität und physikalische Eigenschaft von Graphit.
19) *K. Tamaru* und *T. Simada* (Yokohama Universität und Karbid-Institut, Yokohama): Die Untersuchung von Kohlenstoff als Kautschukverstärker.
20) *H. Hirabayasi* (Institut der elektrischen Korrespondenz, Tokyo): Die Untersuchung der Oberflächenverletzung des Kohlenstoffes durch die elektrische Kontaktwiderstandsmethode.
21) *T. Katsurai* (Pilot-Füllfederhalter Institut, Tokyo), *M. Kato* und *K. Sonoe* (Aiti-Gakugei Universität, Nagoya): Die selbst-zerstreuenden Farbstoffe.
22) *T. Katsurai* (wie oben): Über den Einfluß von Temperatur auf die Erstarrungszeit eines thixotropen Systems: die Idee der „Thermopexie".
23) *T. Watanabe* und *Y. Takasaki* (Osaka Präfektur-Universität): Über die Erstarrungsgeschwindigkeit thixotroper Gele.
24) *T. Katsurai* (Pilot Füllfederhalter Institut, Tokyo): Die unmittelbare Beobachtung der Kolloide im Autoklav.
25) *T. Susawa, H. Hiyama* (Osaka Städtisches Institut der Technologie, Osaka) und *T. Isemura* (Wissenschaftliches und industrielles Institut der Osaka Universität): Die Messung des ζ-Potentials von Zellulosefaser/Direktfarbstoff: 2. Mitteilung: Der Versuch mit Rot-Farbstoffen der Benzidinreihe.
26) *K. Utida* und *N. Sato* (Hirosaki Universität, Akita-Präfektur): Die Adsorption von Alkohol, Azeton und Butylamin an Kieselgel und Tonerde.
27) *A. Yanagihara* und *A. Moroe* (Kanazawa Universität, Insikawa-Präfektur): Über die Beziehung zwischen Brechungskoeffizient und p_H von Gelatine.
28) *A. Yanagihara* (wie oben): Untersuchung der Liesegang-Erscheinung: 18. Mitteilung: Der Versuch mit Silberjodat.

Die nächste Tagung wird im November 1958 voraussichtlich in der Tohoku-Universität in Sendai stattfinden.

Buchbesprechungen

Lehrbuch der organischen Chemie (übersetzt und bearbeitet von Hans R. Hensel). Von *L. F. Fieser* und *M. Fieser* XX. 3., neubearbeitete Auflage, 1268 Seiten. (Weinheim/Bergstr. 1957, Verlag Chemie) Preis: geb. DM 56.—.

Die vorliegende deutsche Ausgabe der 3. amerikanischen Auflage ist gegenüber der vorangegangenen Auflage in wesentlichen Teilen ergänzt, umgearbeitet oder neu gestaltet worden. So z. B. die Kapitel über den Fett-, Kohlenhydrat- und Proteinstoffwechsel, die Alkaloide, die Vitamine, Steroide und die Chemotherapie, die teilweise erweitert wurden. Neu hinzugekommen sind unter anderem Abschnitte über die Tropolone, die Strukturaufklärung und Synthese des Cantharidins und über die Chemie der mittleren Ringe. Den auf dem Gebiet der organischen Chemie in den letzten Jahren erzielten Fortschritten wurde dadurch weitgehend Rechnung getragen. Das gilt nicht zuletzt auch für die theoretischen Betrachtungen, die schon in der 2. Auflage eine erfreulich große Beachtung gefunden haben. Durch die Aufnahme der Orbitaltheorie und die weitere Ausgestaltung des Kapitels über Ringbildung und Ringstabilität, in das Abhandlungen über die Konstellation eingefügt worden sind, und durch verstärkte Berücksichtigung der Reaktionsmechanismen sind vorteilhafte Erweiterungen vorgenommen worden. Durch die theoretischen Erläuterungen werden dem Leser exakte Begründungen für den Ablauf der Reaktionen gegeben, dadurch reicht der Wert des Buches weit über die bloße Beschreibung von Tatsachen hinaus.

Mit einer kurzen Einführung in das Beilsteinsystem wird eine Brücke zu den Handbüchern und den Referate-Organen geschlagen. Verschiedentliche Umgruppierungen in der Stoffanordnung haben sich günstig ausgewirkt. Der Resonanzbegriff wird schon im Anfang des Buches eingeführt und damit das Verstehen mancher Umsetzungsvorgänge sehr erleichtert. Die biographischen Angaben und die Literaturzitate sind ergänzt und auf den neuesten Stand gebracht worden. Die Elastomeren und die Kunststoffe werden jetzt in dem Kapitel „Polymere" gemeinsam abgehandelt. Obwohl dieses Kapitel eine gute Einführung in dieses Stoffgebiet gibt, ist der Referent der Ansicht, daß den Besonderheiten der makromolekularen Chemie etwas mehr Beachtung zukommen sollte.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß sich das Buch sehr gut liest und viele Anregungen vermittelt. Es muß als ein vorzügliches Lehrbuch für den Organiker angesehen werden und wird auch dem Industriechemiker, der es einmal in die Hand genommen hat, unentbehrlich sein.

Der lebendige Stil des Buches ist zweifellos ein besonderes Verdienst *H. R. Hensels*, der auch die 3. Auflage bearbeitet hat.

A. Giller (Wiesbaden)

Rheology – Theory and Applications. Vol. 1 (Rheologie, Theorie und Anwendung). Herausgegeben von *F. R. Eirich*-Brooklyn. XII, 761 Seiten mit 194 Abbildungen und 36 Tabellen. (New York 1956, Academie Press, Inc.). Preis: geb. $ 20,—.

Rheologie ist heute ein ausgedehnter Wissenszweig geworden, der dementsprechend auch eine literarische Produktion zur Folge hat. Mit dem vorliegenden Werk hat es der Herausgeber unternommen, aus der Feder namhafter Spezialisten auf diesem Gebiet in drei Bänden eine handbuchartige Darstellung zu arrangieren.

Wie auf vielen Gebieten erfordert auch die Rheologie durch ihren Zusammenhang mit vielen anderen Zweigen der Wissenschaft neben dem Überblick weitgehende Spezialkenntnisse. Sie greift in Physik, Chemie, Biologie und Mathematik ein. Ein Einzelner kann dementsprechend ein solches Werk nicht mehr verfassen. Damit erhebt sich die für alle derartigen Fälle wichtige Frage, wie trotz der Vielzahl der Mitarbeiter eine zumindest relativ in sich geschlossene Gesamtdarstellung erreichbar ist. Mir scheint, daß die Auswahl der Einzelthemen und

ihre Zusammenstellung sowie die redaktionelle Führung in dieser Richtung erfolgreich war.

Im ersten Band sind in 12 Kapiteln die Grundlagen dargestellt. Die weiteren Bände betreffen das Verhalten spezieller Stoffgruppen, wobei diese Einteilung nicht völlig streng gehandhabt wird. Den einzelnen Autoren ist offenbar ausreichend Platz gegeben, so daß sie nicht nur, wie meist bei derartigen Kompendien, das Notwendigste in aller Kürze bringen konnten. So findet man vieles, was man sich andernfalls in einzelnen Werken zusammensuchen muß, insbesondere auch Begriffe und Ableitungen, wie den *Mohr*schen Spannungskreis. Auch die *Frank-Read*-Quellen als Mechanismus zum Verständnis der Verfestigung von Metallen, der Weissenberg-Effekt und anderes sind enthalten. Dagegen fehlt, mindestens noch im ersten Band, die Behandlung der Kaltverstreckung und allgemein die der thermomechanischen Effekte (*Joule*). Hinsichtlich der Literaturzitate fällt auf, daß offensichtlich die internationale Verkopplung noch immer nicht so eng ist, um einige nicht unwichtige Beiträge zur Rheologie aus dem europäischen Bereich entsprechend zu berücksichtigen. Im Autorenverzeichnis sind die Namen *Schultz-Grunow*, *Pawlowski*, *Giesekus*, *Kroepelin*, *Jung* garnicht, die von *Schwarzl*, *Kneser*, *Stavermann* und anderen nur ungenügend erwähnt.

Unabhängig hiervon aber wird man mit größtem Interesse den weiteren Bänden entgegensehen. Das dreibändige Werk wird für jeden Bearbeiter des rheologischen Gebietes und auch für den, der sich am Rande mit diesem Gebiet beschäftigt, eine willkommene Informationsquelle darstellen. Der Verlag sorgte für gute Ausstattung.

F. H. Müller (Marburg)

The Differential Thermal Investigation of Clays. (Die Differential-Thermoanalyse des Tones) Von *R. C. Mackenzie*-Aberdeen. XII, 456 Seiten mit 111 Abbildungen und 39 Tabellen (London 1957, Mineralogical Society). Preis: geb. $ 3,—.

Die Differential-Thermoanalyse, ein seit einigen Jahren in zunehmendem Maße auch für andere Stoffe bearbeitetes Gebiet, ist wie wenige Untersuchungsmethoden in der Lage, tiefere Einblicke in die beim Erhitzen vor sich gehenden Veränderungen zu geben. Das trifft vor allem auf Minerale und Verbindungen mit einer flüchtigen Phase, vor allem H_2O und CO_2, zu. Da die die Wärmetönung der Reaktion anzeigenden Kurven in gewissen Schwankungsbereichen typisch für die Art des Minerals sind, lassen sich auch Mineralgemische innerhalb bestimmter Grenzen ziemlich eindeutig identifizieren. Eine zusammenfassende Übersicht gibt es trotz einer großen Anzahl von Einzelabhandlungen nicht, und deshalb ist das Erscheinen dieses Werkes vor allem für Mineralogen und Silikatchemiker eine sehr willkommene und wertvolle Bereicherung der Literatur. Leider ist es ein Sammelwerk von 22 Einzelarbeiten verschiedener Autoren und deshalb mit den dadurch bedingten Mängeln der Uneinheitlichkeit, Wiederholungen und Unvollständigkeiten verbunden. So finden wir z. B. die neueren Ergebnisse über die Fehlordnungen und Gitterstörungen im System SiO_2 (Cristobalit/Tridymit) nicht erwähnt. Vielleicht läßt sich nach diesem ersten Versuch, dies so schwierige und umfangreiche Gebiet zusammenfassend darzustellen, in einer neuen Auflage eine größere Einheitlichkeit erreichen. Die ersten Kapitel behandeln die Methoden, ihre Theorie und quantitative Auswertung, dann folgen die Besprechungen der einzelnen Tonminerale, Silikate, SiO_2-Minerale, Oxyde, Carbonate, Kohlen und Humusstoffe, Sulfide, Sulfate, Halogenide, Borate und Nitrate. Im Ganzen stellt das Werk ein Hilfsmittel dar, das dem Fachmann sehr viel Arbeit und Mühe erspart und dem abseits davon Interessierten einen tiefen Einblick in das bereits Erarbeitete gibt. Die Ausstattung des Buches ist ausgezeichnet; es gehört in die Hand eines jeden Fachmannes.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe. Von *H. Röck*-Trostberg/Obb. (Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 2). VIII, 169 Seiten mit 144 Abbildungen und 33 Tabellen (Darmstadt 1957, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag). Preis: kart. DM 24,—.

Der nunmehr vorliegende 2. Band der von *W. Jost* herausgegebenen Reihe „Fortschritte der physikalischen Chemie" befaßt sich mit einer Anzahl moderner Trennverfahren, denen in der jüngeren Entwicklung der organischen Chemie eine stetig wachsende Bedeutung zukommt. Es wird, in Anlehnung an das an der Universität Göttingen stattfindende Praktikum der Trenn- und Reinigungsmethoden, über die Theorie und Praxis der Substanzreinigung im allgemeinen, das Zonenschmelzverfahren, die Verdrängungs-Adsorptions-Chromatographie (flüssig), die Gaschromatographie und über die Thermodiffusion in flüssiger Phase berichtet.

Obwohl über einige dieser Kapitel schon mehrere ausgezeichnete Monographien vorliegen, kann man den Versuch von *H. Röck* als äußerst glücklich bezeichnen, eine Anzahl von Verfahren willkürlich herauszugreifen und hier die bestehenden Querverbindungen der theoretischen Probleme der Phasengleichgewichte und kinetischen Erscheinungen deutlich herauszustellen, deren Behandlung über den üblichen Rahmen von Lehrbüchern hinausgeht, so daß dieser kleine Band ein wichtiger Bestandteil eines hier noch fehlenden Handbuches werden kann.

Die einzelnen Kapitel sind in sich abgeschlossen, und die Literatur ist im wesentlichen bis 1956 berücksichtigt. Das Buch gehört nicht nur in die Hand des fortgeschrittenen Studenten, es wird auch dem Wissenschaftler und selbst dem versierten Praktiker noch manche wertvolle Anregung bringen, und so bleibt nur der Wunsch offen, auch noch andere moderne Trennverfahren wie Papier-Chromatographie, Elektrophorese usw. in der gleichen Weise behandelt zu sehen.

M. Wilk (Frankfurt/Main)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. **System Nr. 28: Calcium,** Teil A, Lieferung 2 (Vorkommen, Element, Legierungen). XII, 420 Seiten mit 29 Abbildungen (Weinheim 1957, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 232,—.

Sieben Jahre nach dem Erscheinen des ersten Teiles, der über die Geschichte des Calciums und seiner seit Jahrtausenden kulturgeschichtlich bedeutsamen Verbindungen berichtete, liegt nunmehr die abschließende Lieferung 2 des Teiles A vor, der das bis Ende 1949 in der Literatur verzeichnete Wissen über das Vorkommen des Calciums, das Element selbst und seine Verbindungen zusammenfaßt. Die Lieferung beginnt mit einem Überblick über die Verbreitung des Calciums im Kosmos, in der interstellaren Materie und in den Meteoriten. Es folgt der Abschnitt über die Geochemie des Elementes. Sein Umfang von 128 Seiten kennzeichnet die wichtige Rolle der Calciumverbin-

dungen bei allen stofflichen Umsetzungen in der Lithosphäre und in der Hydrosphäre. Auf die noch umstrittene Mitwirkung kolloider Calciumcarbonatformen bei der Sedimentbildung sei an dieser Stelle hingewiesen. Entsprechend der Rolle des Calciums als einem der wichtigsten biologischen Elemente ist der Abschnitt über das Calcium in der Biosphäre besonders vielseitig. Eine mit zahlreichen nützlichen Verweisungen auf die vorhergehenden Unterabteilungen und mit einer instruktiven bildlichen Darstellung des Calcium-Kreislaufes versehene Zusammenfassung beschließt den Abschnitt Geochemie. 151 Seiten beansprucht die topographische Übersicht über die für die chemische Industrie wichtigen Lagerstätten von Flußspat, Gips und Anhydrit, Doppelspat und Calciumphosphaten. Auf weiteren 28 Seiten sind, außer den Calciumsilikaten, alle Mineralien aufgeführt, die Calcium in größerer Menge enthalten.

Das Kapitel über das elementare Calcium berichtet über die Bildung und Darstellung des Elementes, die Herstellung von Organosolen, über die Darstellung strontiumfreier Calciumsalzpräparate und über die Anreicherung und Abtrennung der Calcium-Isotopen. In diesem Unterabschnitt ist auch nach 1949 erschienene Literatur aufgenommen worden, übrigens sind auch im Kapitel „Vorkommen" da und dort neuere Literaturzitate zu finden. Der Referent möchte jedoch darauf hinweisen, daß man die Technologie der Calciumherstellung nicht in dem oben erwähnten Kapitel über die Darstellung des Elementes findet, sondern daß diese sowie die Technologie der Calciumverbindungen bereits im Teil B 1 Aufnahme gefunden haben. Anschließend an die Darstellung des Elementes folgt auf 89 Seiten die Literatur über die physikalischen Eigenschaften, über das elektrochemische Verhalten und über die chemischen Reaktionen des Metalles. Nicht an dieser Stelle zu finden sind Angaben über das Verhalten der Calciumionen in wäßriger Lösung und über den Nachweis und die Bestimmung des Calciums. Darüber soll in einer späteren Lieferung des Teiles B berichtet werden. Der Abschnitt über physiologisches Verhalten des Calciums behandelt vor allem die schädigenden Wirkungen von Kalkstickstoff und Thomasschlackenmehl. Entsprechend dem *Gmelin*-System konnten im Kapitel „Legierungen" nur die Legierungen mit Elementen niedrigerer Systemnummer Aufnahme finden. Berücksichtigt werden also nur die Legierungen des Calciums mit Antimon, Wismut, Lithium, Natrium, Kalium und Beryllium.

C. Mahr (Marburg/Lahn)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. **System Nr. 68: Platin,** Teil D (Komplexverbindungen mit neutralen Liganden). LIV, 638 Seiten mit 25 Abbildungen (Weinheim 1957, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 370,—.

Die neue *Gmelin*-Lieferung bringt eine abgeschlossene Darstellung über eine Verbindungsklasse, die neuerdings wieder in besonderem Maße Beachtung findet. Die außerordentlich zahlreichen und in ihrem stereochemischen Aufbau interessanten Komplexverbindungen des Platins wurden im Verlauf einer mehr als hundertjährigen Arbeit aufgefunden, an der fast alle auf dem Gebiet der Koordinationsverbindungen hervorgetretenen Forscher beteiligt waren. In den ersten Jahrzehnten unseres Jahrhunderts wurde vor allem von *Čugaev* und seiner Schule viel Material beigebracht, für die letzte Entwicklung war der 1926 von *Černjaev* aufgefundene sog. Transeffekt von besonderer Tragweite nicht nur für die gezielte präparative Darstellung neuer Platin-Komplexverbindungen, sondern auch für die Versuche zur theoretischen Deutung der Bindungsverhältnisse. Über die von *Chatt* im Jahre 1950 veröffentlichte Ansicht vom Vorliegen zweier verschiedener Bindungsmechanismen mit neutralen Liganden hinaus konnten auch die weiteren diesbezüglichen Vorschläge in dem vorliegenden Band noch berücksichtigt werden. In dieser, von der *Gmelin*-Redaktion auf Ende 1953 erweiterten Zeitgrenze für die vollständige Erfassung der Literatur spiegelt sich die Aktualität des behandelten Gebietes. Da nun überhaupt im letzten Jahrzehnt die Chemie der Koordinationsverbindungen erhöhte Beachtung gefunden hat und die Diskussion über die Art der Bindung in Metallkomplexen sehr lebhaft geworden ist, kann es ganz besonders begrüßt werden, daß durch diese *Gmelin*-Neuerscheinung nun auch dem Kreis der deutschen Wissenschaftler ein Forschungsgebiet leichter zugänglich wird, das in den letzten Jahrzehnten vorwiegend von nordischen, angelsächsischen und vor allem von russischen Bearbeitern gepflegt wurde, während der früher so wichtige deutsche Beitrag mehr und mehr in den Hintergrund getreten ist.

Für den Herausgeber bestand die schwierige Aufgabe, ein außerordentlich umfangreiches und vielseitiges experimentelles Material, das zudem noch zu einem großen Teil in der oft schwer zugänglichen russischen Literatur erschienen ist, in eine handliche Form zu bringen. Sie ist jedoch in dem vorliegenden Band glänzend gelöst worden. Ganz wesentlich trägt zur Übersichtlichkeit die 38 Seiten umfassende Einleitung bei. Sie enthält zunächst Hinweise über die Gesamtanordnung, über die Nomenklatur, die Schreibweise der Formeln und über die von *Černjaev* vorgeschlagene Methode zur Wiedergabe der genauen Konfiguration in einer gewöhnlichen Buchdruckzeile. Wertvoll sind eine systematische und eine alphabetische Tabelle über die Namen und Formeln der zum Teil recht kompliziert gebauten neutralen Liganden nebst den Abkürzungssymbolen, wie sie in den Komplexformeln benutzt werden. Ebenso nützlich sind, im Hinblick auf die in dieser Lieferung besonders stark vertretene russische Literatur, Angaben über die Abkürzung der russischen Zeitschriftentitel und vor allem auch eine Tabelle über die Schreibweise der Namen russischer Autoren, die sogar auf die in anderen Zeitschriften oder Referatenorganen abweichend gebrauchte Transliteration Rücksicht nimmt. Der Hauptteil der Einleitung ist jedoch einem zusammenfassenden Überblick über die behandelten Platinkomplexe, ihre Konfiguration und die Natur der darin vorliegenden Bindung gewidmet. Hierbei wird ausführlich über den Transeffekt, über die Versuche zu seiner theoretischen Deutung und über die bemerkenswerte Azidität oder Basizität mancher Platinammine berichtet, außerdem werden die verschiedenen Vorschläge diskutiert, die zur Deutung des Bindungsmechanismus in den Platinkomplexen mit Olefinen und anderen ungesättigten Verbindungen gemacht worden sind.

Den Hauptteil des Bandes füllt die Beschreibung der einzelnen Verbindungen. Auf 589 Seiten sind in sehr durchdachter Anordnung die Darstellungsmethoden und alle bekannten Daten von annähernd 3000 Verbindungen zusammengestellt, wobei viele Hinweise ähnliche Verbindungstypen, die aus Gründen der Systematik an verschiedenen Stellen abgehandelt werden müssen, miteinander verknüp-

fen. Sehr plastische Zeichnungen erläutern wichtige Gitterstrukturen, Reaktionsschaubilder geben eine übersichtliche Darlegung der oft recht vielstufigen Synthesen bestimmter Verbindungsklassen. Nicht nur Verbindungen mit ausschließlich neutralen Liganden, sondern auch alle Acidokomplexe bis zum Typ Me [Pt a X_3] bzw. Me [Pt a X_5] sowie die Carbonyl-Halogen- und die Innerkomplexverbindungen werden aufgeführt. Wesentlich für die Zuverlässigkeit aller Angaben ist, daß auch die russische Literatur immer unmittelbar nach den Originalarbeiten ausgewertet werden konnte. Damit dürfte manche in der westlichen Welt bisher nicht bekannte Arbeit nunmehr authentisch zugänglich sein. Der Band wird abgeschlossen durch einen Abschnitt über die metallorganischen Verbindungen des Platins und ein sieben Seiten umfassendes Formelregister. Dieser Index gibt die Möglichkeit, die Verbindungen nach der Art und Zahl ihrer neutralen Liganden rasch aufzufinden.

Zusammenfassend kann wohl gesagt werden, daß die neue *Gmelin*-Lieferung dank der oben erwähnten Besonderheiten ihres Aufbaues eine Sonderstellung innerhalb der *Gmelin*-Publikationen einnimmt und daß sie nicht nur als einzigartige Materialsammlung, sondern auch als Beitrag zur Förderung aller auf Erkenntnis der Struktur der Materie gerichteten Arbeiten größte Beachtung finden wird. *C. Mahr* (Marburg/Lahn)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Cramer, F.-Heidelberg: **Papierchromatographie** (Monographien zu Angewandte Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik, Nr. 64) 4. Auflage. 215 Seiten mit 91 Abbildungen und 8 Farbtafeln (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 21,—.

Crane, E. J., A. M. Patterson und *E. B. Marr*-New York: **A Guide to the Literature of Chemistry.** 2. Auflage. XV, 397 Seiten (New York 1957, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 9.50.

Salmang, H.-Maastricht: **Die Glasfabrikation. Physikalische und chemische Grundlagen.** VII, 354 Seiten mit 115 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 33,—.

Schwartz, A.-Washington, *D. C., J. W. Perry*-Cleveland, Ohio, und *J. Berch*-Washington, D. C.: **Surface Active Agents and Detergents, Vol. II.** XV, 839 Seiten (New York 1958, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 17.50.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Rempp, P. (Strasbourg, Frankreich). **Viskositäten von Lösungen kurzkettiger Moleküle,** (J. Polymer. Sci. **23**, 83–92, 1957.)

Die Viskositäten von Lösungen der *n*-Paraffine und sauerstoffhaltiger Verbindungen wie Äther, Dialkoxyalkane usw. in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol wurden gemessen. Haben die Paraffine weniger als 10 C-Atome, dann wird die spezifische Viskosität der Lösungen negativ. Die spezifische Viskosität wird für eine Verbindung dann größer, wenn eine CH_2-Gruppe durch Sauerstoff ersetzt wird. Zur Beschreibung der spezifischen Viskosität N-gliedriger Normalparaffine und ihrer Sauerstoffabkömmlinge wird eine Beziehung angegeben, in der Funktionen des Sauerstoffanteils im Molekül als Konstanten auftreten.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. R.h)

Tamamushi, B. und *K. Tamaki* (Department of Chemistry, University of Tokyo, Japan). **Adsorption langkettiger Elektrolyte an der Grenzfläche fest-flüssig.** (Proc. IInd Intern. Congress of Surface Activity, London 1957, Preprints **2**, 393–399.)

Die Adsorption kationaktiver Stoffe – Dodecyl-, Tetradecyl- und Hexadecylaminhydrochlorid, Dodecylpyridiniumchlorid – und eines anionaktiven Stoffes – Natriumdodecylsulfat – aus wäßrigen Lösungen an Aluminiumoxyd (nach *Brockmann*) wurde als Funktion der Konzentration C gemessen. Alle Adsorptionsisothermen verlaufen von einer bestimmten Konzentration C_m an horizontal. C_m fällt mit der kritischen Mizellbildungskonzentration zusammen. Unterhalb C_m sind die Isothermen S-förmig und können durch die BET-Gleichung dargestellt werden. Bei steigender Temperatur wird die Adsorption im gesamten Konzentrationsbereich vermindert, ohne daß die allgemeine Charakteristik der Kurven geändert oder C_m wesentlich verschoben wird. In einer homologen Reihe ist die Adsorption oberhalb C_m von der Kettenlänge unabhängig. Mit der reduzierten Konzentration C/C_m als Abszisse haben alle Glieder der Reihe eine gemeinsame Adsorptionsisotherme. Natriumdodecylsulfat wird wesentlich schwächer adsorbiert als die kationaktiven Stoffe, was durch die elektrischen Ladungsverhältnisse bedingt sein dürfte. Wird das Aluminiumoxyd mit $ThCl_4$-Lösung vorbehandelt, ist es umgekehrt. Eine mathematische Analyse des Isothermenverlaufs unterhalb C_m legt die Annahme einer Adsorption in mehreren Schichten nahe. *H. Lange* (Düsseldorf)

Salmang, H. (Maastricht, Plenkershoven 23). **Der glasige Zustand in atomistischer und molekularer Auffassung.** (Naturwiss. **45**, 4–6, 1958.)

Ausgehend von einer Gegenüberstellung der kristallchemischen Auffassung glasigen Zustandes durch *V. M. Goldschmidt* und der molekularen Deutung als unterkühlte Flüssigkeit durch *G. Tammann*, wird die Berechtigung beider Deutungen dargelegt. Eine Abgrenzung beider Bereiche zugegen befindlicher Ionenstrukturen und Molekelverbände ist noch nicht möglich. Ein weiteres Problem bilden Kristallstrukturen gemischter Bindung. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Davies, R. O. (Queen Mary Coll., Univ. of London, Mile End Road, London E. 1, England). **Bemerkung zur systematischen Integration der Kramerschen Gleichung über die Brownsche Bewegung in einem Kraftfeld.** (Physica **23**, 1067 bis 1068, 1957.)

Im Anschluß an die Publikationen von *H. C. Brinkman* (Physica **22**, 29, 1956) und *R. A. Sack* (Physica **22**, 917, 1956) wird gezeigt, daß die *Fourier*-Transformation in der Form einer „Momenterzeugungsfunktion" eine systematische Lösung für die Integration der Gleichung von *H. A. Kramers* (Physica **7**, 284, 1940) liefert, die der von *Brinkman* äquivalent ist, aber auf einem direkten Wege erreichbar. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

McCosham, J. V. (Univ. of Wisconsin, USA). **Erweiterung der Theorie der Sedimentationsgeschwindigkeit auf Molekeln mit Zwischengrößen.** (Diss. Abstr. **17**, 2846, 1957; Publ. Nr. 24305, Dissertation 1957, 113 S.)

Die *Lamm*sche Differentialgleichung für die Sedimentation im Felde einer Ultrazentrifuge wurde für den Grenzfall einer „halbunendlichen" Zelle gelöst. Dazu wurden zusätzliche Voraussetzungen eingeführt, die die theoretische Diskussion auf das Verhalten in der Nähe des Meniskus einschränken. Die Lösung wurde zur Berechnung einer Kurvenschar verwendet, die den Konzentrationsgradienten als Funktion des Abstandes vom Drehzentrum in der Zelle und der Zeit beschreibt. Es ließ sich zeigen, daß während der ersten Stufen des Sedimentationsprozesses der Gradient in unmittelbarer Nähe des Meniskus ansteigt, doch nach Ablösung der sedimentierenden Fraktion vom Meniskus nimmt die Gradientenkurve allmählich eine *Gauß*-Form an. Es wurde versucht, die erhaltene komplexe Lösung auf eine Grenzformel zu reduzieren, die sie zur experimentellen Verwertung am oder in der Nähe des Meniskus geeignet macht. Eine – allerdings nur am Meniskus – gültige Form der Lösung bietet hierfür einige Aussichten.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chapman, D. (Unilever Ltd., Port Sunlight, Cheshire, England). **Die Bande bei 720 cm^{-1} im Ultrarotspektrum von kristallinen Polymeren mit langen Ketten.** (J. chem. Soc. **1957**, 4489–4491.)

Der Zusammenhang zwischen der bei 720 cm^{-1} in den Spektren kristalliner langkettiger Verbindungen auftretenden und durch die Art und Weise der Schwingung der CH_2-Gruppen bedingten Bande und dem Packungstypus der Ketten wird diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Yang, J. T. (Res. and Development Div., American Viscose Corp., Marcus Hook, Pa., USA). **Eine Verbesserung für die graphische Auswertung von Lichtstreuungsdaten.** (J. Polymer Sci. **26**, 305 bis 310, 1957.)

Die bekannten *Zimm*-Diagramme lassen sich durch die Darstellung von $kc/R_\Theta \sin^2(\Theta/2)$ gegen $1/\sin^2(\Theta/2)$ mit der Konzentration c als Parameter ersetzen, was eine Schar Geraden mit einem gemeinsamen Schnittpunkt ergibt. Durch Extrapolation auf die Konzentration Null läßt sich der Gewichtsmittelwert des Molekulargewichtes aus dem reziproken Wert der Neigung ermitteln, sowie der Trägheitsradius aus dem gemeinsamen Ordinatenschnittpunkt. Die Methode bewährt sich besonders bei Substanzen mit sehr hohen Partikelgewichten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Allen, P. W. u. *M. A. Place* (British Rubber Producers' Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts., England). **Diffusion der dispergierten Substanz bei der Osmometrie.** (J. Polymer. Sci. **26**, 386–389, 1957.)

Bericht über Untersuchungen zur Aufklärung der Fehlerquellen bei der osmometrischen Methode zur Bestimmung der Partikelgewichte (M.G.) im Bereiche zwischen M.G. = 10000 und M.G. = 100000. Es wurden dazu die osmotisch ermittelten und die tatsächlichen Zahlenmittelwerte bei Präparaten mit bekannter Partikelgewichtsverteilung verglichen. Als Membranen kamen bei den Messungen Ultracella-Filter „feinst" zur Anwendung. Dabei unterschieden sich unterhalb M.G.-Werten von 75000 die wahren Partikelgewichte von den osmotisch bestimmten sehr wesentlich, und zwar in Abhängigkeit von der Breite der Größenverteilung. Die Beobachtungen stehen im Einklang mit den Folgerungen aus den theoretischen Überlegungen von *A. J. Staverman* (Rec. trav. chim. **70**, 344, 1951; **71**, 623, 1952), nach denen eine Substanz, die fähig zur Diffusion durch die Membran ist, keinen Beitrag zum osmotischen Druck liefert, auch dann nicht, wenn sie tatsächlich nicht durch diese diffundiert ist.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Case, L. C. (Purdue Univ., School of Chem. and Metallurgical Engineering, Lafayette, Ind., USA). **Molekelverteilungen bei Polykondensationen, an denen ungleiche Reaktionspartner beteiligt sind. I. Gelbildung.** (J. Polymer Sci. **26**, 333–350, 1957.)

Ein allgemeines Kriterium für die Gelbildung bei Polykondensationen, bei denen Gruppen mit verschiedener Reaktivität auftreten, wurde formuliert. In seiner einfachsten Form sagt dieses aus, daß die Erwartung für die Propagierung einer gegebenen Struktur gleich oder größer als 1 ist. Spezielle Fälle werden diskutiert, sowie die Ausdrücke abgeleitet, die den Gelierungspunkt zu den Reaktionswahrscheinlichkeiten in Beziehung setzen. Die Behandlung solcher Systeme wird eingeschlossen, die Anhydride und Gemische von Säuren und Glykolen enthalten, ferner wird diskutiert, in welcher Weise kinetische Berechnungen zur Bestimmung von Reaktionswahrscheinlichkeiten herangezogen werden können. Man findet, daß der Einschluß asymmetrischer Reaktionspartner den zur Gelbildung erforderlichen Polymerisationsgrad erheblich erhöht. Der Einfluß der Verwendung von Anhydriden wird eingehend untersucht.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Wineman, P. L. (Rutgers Univ., USA). **Untersuchung von Natrium- und Tetramethylammonium-Polyphosphaten in Wasser bei Gehalt an Fremdsalzen (durch Viskosimetrie und Lichtstreuung).** (Diss. Abstr. **17**, 2852, 1957; Publ. Nr. 22561, Dissertation 1957 [206 S.]).

Es ließ sich zeigen, daß die Viskositätszahlen von Polyphosphaten in nicht allzu verdünnten wäßrigen Salzlösungen und die Viskositätszahlen gewöhnlicher Polymerer den gleichen Gang der Abhängigkeit vom Partikelgewicht aufweisen. Der Faktor für die Flexibilität der Ketten entsprechend der Definition nach *Flory* beträgt für das Natriumpolyphosphat 1,9. Die gegenüber dem nach der theoretischen Gleichung von *Flory* zu erwartenden Verhalten festgestellte Ionenstärkeabhängigkeit der Quellung bei den Na-Polyphosphatmolekeln in wäßriger NaBr-Lösung, wie auch bei Na-Polyacrylat, wird auf den Einfluß der stark erniedrigten Aktivitätskoeffizienten innerhalb des polymeren

Knäuels zurückgeführt. In 0,35-molarer Lösung sind sowohl Richtung wie auch Größe der Molekulargewichtsabhängigkeit des 2. Virialkoeffizienten ähnlich wie im Falle gewöhnlicher nichtionogener Polymerer. Bei der Analyse der Abhängigkeit von der Ionenstärke findet man, daß innerhalb des Bereiches der untersuchten Fremdsalzkonzentrationen weder Ladung noch Größe des Polyions allein dominierend die Wechselwirkungseffekte zwischen den Molekeln steuern, wie sie durch den 2. Virialkoeffizienten ausgedrückt werden. Die Viskositätszahlen sind proportional dem 2. Virialkoeffizienten (bis $B \sim 4 \times 10^{-4}$), und die Beziehung zwischen beiden Größen entspricht andererseits auch dem von *Krigbaum* für nichtionogene Polymere gefundenen Zusammenhang.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Witting, L. A., S. S. Chang u. *F. A. Kummerow* (Dept. of Food Technol., Univ. of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Isolierung und Charakterisierung der während der Autoxydation von Äthyllinolat gebildeten Polymeren.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **34**, 470 bis 473, 1957.)

Aus den Ergebnissen der Gruppenanalyse an den dimeren und trimeren Fraktionen von autoxydiertem reinen Äthyllinolat ist zu vermuten, daß die Polymerisation über eine Sauerstoffbindung erfolgt. Da die Depolymerisation bereits bei milder Einwirkung zu erreichen ist, durfte diese Bindung eher dem Peroxyd-Typus als einem Dioxanring entsprechen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Flunt, B. L. u. *E. A. Ogryzlo* (Chemistry Dept. University of Manitoba Winnipeg, Canada). **Mischpolymerisation von n-Butylacrylat und Vinylpyridin.** (J. Polymer Sci. **25**, 279–284, 1957.)

Die Mischpolymerisation von n-Butylacrylat mit 2- und 4-Vinylpyridin wird untersucht. Die Zusammensetzung der Polymerisate wurde auf spektrophotometrischem Wege bestimmt. Beide Vinylpyridine besitzen ein Absorptionsmaximum bei 263 mμ. Die Reaktionsparameter werden für n-Butylacrylat/2-Vinylpyridin zu $r_1 = 2{,}50 \pm 0{,}05$ und $r_2 = 0{,}10 \pm 0{,}04$ und für Butylacrylat/4-Vinylpyridin zu $r_1 = 5{,}51 \pm 0{,}09$ und $r_2 = 0{,}46 \pm 0{,}09$ angegeben.

Die Werte werden mit den aus dem *Q-e*-Schema errechneten Näherungswerten verglichen.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Hsieh, H. u. *A. V. Tobolsky* (Frick Chem. Laboratory Princeton University, Princeton, N. J., USA). **Polymerisation von Isopren mit n-Butyllithium.** (J. Polymer Sci. **25**, 245–246, 1957.)

Stellt man das für die Polymerisation von Isopren verwendete n-Butyllithium nach *Ziegler* in Benzol her und führt die Polymerisation in Benzol oder n-Heptan durch, bildet sich ein Niederschlag, an dessen Oberfläche wahrscheinlich die Reaktion vor sich geht. Das Polymere hat zu über 90% cis-1,4-Struktur. Wird das n-Butyllithium dagegen nach *Gilman* in Diäthyläther hergestellt und ebenso die Polymerisation in Äther durchgeführt, scheint die Reaktion homogen zu verlaufen, allerdings zeigt sich in einigen Fällen ein *Tyndall*effekt. Das Polymere hat eine Mischung von 3,4-Struktur, 1,2- und trans-1,4-Struktur.

Stellt man das Lithiumalkyl nach *Gilman* her, führt aber die Polymerisation in n-Heptan durch, entsteht ein Niederschlag, und die Struktur des Polymeren ist eine Mischung derjenigen der obigen Extremfälle. *H. G. Gelhaar* (Berlin-Dahlem)

f) Biologie und Medizin

Stender, H. St., D. Strauch u. *H. Winter* (Med. u. Nervenklinik d. Justus-Liebig-Univ., Gießen). **Untersuchungen über die radiosensible Phase bei der Antikörperbildung.** (Z. Naturforschg. **13b**, 17–19, 1958.)

Trotzdem Antigen (eine Kohlesuspension) erst 48 Stunden nach Strahleneinwirkung (200 *r* – Ganzkörperbestrahlung) Ratten verabreicht wurde, fand eine Antikörperbildung statt. Eine von der Gegenwart des Antigens abhängige radiosensible Phase besteht demnach nicht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mundry, K.-W. (Inst. f. landwirtschaftl. Technol. u. Zuckerind. a. d. T. H. Braunschweig). **Über die Korrelation zwischen Partikellänge und Infektiosität beim Vergilbungsvirus der Rüben.** (Z. Naturforsch. **13b**, 19–27, 1958.)

Bei einem isolierten Präparat des Vergilbungsvirus der Zuckerrüben zeigten nach dem elektronenmikroskopischen Bild die fadenförmigen Teilchen eine Längenverschiebung von längeren zu kürzeren Werten bei steigendem p_H-Wert. Die Infektiosität der Suspension ist vom p_H-Wert der Aufarbeitung abhängig. Es wurden nun aus der Verteilungskurve der Partikellängen die relativen Konzentrationen der Partikel mit bestimmter Mindestlänge ermittelt. Diese relativen Konzentrationen sind – wie die Häufigkeitsverteilung der Partikellängen selbst – auch p_H-abhängig. Sie werden dementsprechend graphisch dargestellt und mit der Kurve für die Abhängigkeit der Infektiosität der Präparate vom p_H-Wert der Aufarbeitung verglichen. Die beste Übereinstimmung wurde für Teilchen mit Minimallängen zwischen 12700 und 12800 Å erzielt. Dieser Wert scheint mit der „Normallänge" der in Exsudaten gefundenen Partikeln identisch zu sein (12400–12500 Å), welche also anscheinend die Erreger der Krankheit bilden, während kürzere und nichtfadenartige unwirksam sind. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Latner, A. L. u. *A. H. Zaki* (Dept. of Pathol. Univ. of Durham, Royal Victoria Infirmary, Newcastle upon Tyne, England). **Stärkegelelektrophorese tierischer Seren.** (Nature **180**, 1366–167, 1957.)

Die Seren verschiedener Tierarten wurden durch Elektrophorese in einem Stärkegel mit dem menschlichen Serum verglichen, wobei zum Teil erhebliche Unterschiede hinsichtlich der Lage und Intensität der angefärbten Banden festzustellen waren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Amelunxen, F. (Botan. Inst. d. Univ. Münster/Westf.). **Die Virus-Eiweißspindeln der Kakteen. Darstellung, elektronenmikroskopische und biochemische Analyse des Virus.** (Protoplasma **49**, 140–178, 1958.)

Durch Klärung von Homogenaten mit Chloroform und Ammonsulfatfällung erhaltene Teilchen erwiesen sich elektrophoretisch sowohl nach der Methode der gekreuzten Spalte von *Philpot-Svensson*, als auch durch Interferenz mit weißem Lichte

im Kompensationsverfahren nach *Antweiler* als einheitlich. Die 22 mμ dicken, 500 mμ langen Teilchen können in Lösungsversuchen gesetzmäßig zerfallen. Sie bestehen aus Ribonucleinsäure und einer Proteinkomponente, in welcher nach Papierchromatogrammen Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin, Glycin, Threonin, Alanin, Tyrosin, Valin, Phenylalanin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Arginin, Lysin, Cystein, Tryptophan und Histidin vorkommen. Auf Versuche der Ultrazentrifugierung und die spektralphotometrischen Messungen sei hier nur hingewiesen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Kamiya, N. und *K. Kuroda* (Dept. of Biol., Faculty of Science, Osaka Univ., Osaka). **Untersuchungen über die Geschwindigkeitsverteilung der Protoplasmaströmung am Myxomyceten-Plasmodium.** (Protoplasma **49**, 1–4, 1958.)

Kinematographisch wird die Verteilung der Geschwindigkeiten des Protoplasmas über den Querschnitt einer Kapillare beim Hindurchpressen verfolgt und mit dem natürlichen Strömungsverhalten des Plasmodiums übereinstimmend gefunden. Daraus wird geschlossen, daß auch im letzteren Falle ein lokaler Unterschied *endo*plasmatischer Drucke die Strömungsursache bildet.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Marshak, A. und *R. P. Benoit* (Marine Biol. Labor., Woods Hole, Mass., USA). **Quellung der Kerne von Asterias-Eiern.** (Expt. Cell. Res. **14**, 204–206, 1958.)

Der Befund minimaler Quellung des Objekts in Glyzerinlösungen von p_H 7,4 bei Gebrauch von Phosphat-Citrat- bzw. Veronalpuffern (Ibid. **12**, 599, 1957) wird nicht allein von der C_H bedingt, sondern nach diesen fortgesetzten Versuchen zeigt sich ein spezifischer Einfluß des Phosphations.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Anderson, E. S. (Central Enteric Reference Lab. and Bureau, Publ. Health Lab. Serv. [Med. Res. Council], Colindale Avenue, London N.W. 9, England). **Visuelle Beobachtung der Veränderungen der Desoxyribonukleinsäure während des Wachstums der Bakteriophagen.** (Nature **180**, 1336–1338, 1957.)

Die Methode der Fluoreszenzmikroskopie wurde zur Verfolgung der Bildung von Desoxyribonukleinsäure (= DNS) in Bakterien während des Wachstums von Phagen eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, daß Fluoreszenzmikroskopie zusammen mit den gebräuchlichen Methoden tatsächlich wertvolle Auskünfte über die Cytologie von Bakterien, wie auch der Entwicklung von Phagen zu liefern vermag. Die einfache Durchführung der Bestimmung ermöglicht große Anzahlen von Analysen in relativ kurzer Zeit, außerdem gestattet die Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen DNS und Ribonukleinsäure Schnellbestimmungen dieser beiden Substanzen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Armstrong, J. A. u. *J. S. F. Niven* (Natl. Inst. for Med. Res., The Ridgeway, Mill. Hill, London N.W. 7, England). **Histochemische Beobachtungen an Nukleinsäuren von Zellen und Viren.** (Nature **180**, 1335–1336, 1957.)

An einer Reihe von Viren wurde die Möglichkeit eines Einsatzes der Fluoreszenzmikroskopie zur Aufklärung der innerhalb der Zelle stattfindenden Phase der Virusinfektion geprüft. Werden nämlich dünne Zellschnitte mit einer verdünnten und entsprechend gepufferten Lösung von Acridinorange behandelt, so gelingt mittels des Fluoreszenzmikroskops der Nachweis der Verteilung der Nukleinsäuren innerhalb des Gewebes; weiter ist es so möglich, zwischen Ribonuklein- und Desoxyribonukleinsäure zu unterscheiden. Da sämtliche Viren jeweils nur eine der beiden Nukleinsäuren enthalten, mußten durch Fluoreszenzuntersuchungen deutliche cytochemische Änderungen während der Phase der Virusmultiplikation feststellbar sein. Die Interpretierung der veränderten Fluoreszenz der Zellen als Folge einer Virusinfektion ist jedoch kompliziert, da Veränderungen in Menge und Verteilung der Nukleinsäuren der Wirtszellen zweifellos mit der Virusvermehrung gekoppelt sind oder daraus resultieren. Deshalb müssen fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen mit elektromikroskopischen und biochemischen Untersuchungen des Problems koordiniert werden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gersch, M., *H. Franke* und *R. Deuse* (Zool. Inst. d. Univ. Jena). **Lichtoptische und elektronenmikroskopische Untersuchungen über den Einfluß verschiedener extrazellulärer Faktoren (anorganische Salze, Germanin [Bayer 205], Vitamin K) auf den Zustand des Protoplasmas von Amoeba proteus.** (Protoplasma **49**, 18–40, 1958.)

Germanin zeigt licht- und elektronenoptisch nachweisbare Schutzwirkung gegen Eiweißgerinnung durch Farbstoffe, anorganische Salze und Vitamin K, letzteres wirkt gerinnungsfördernd auf Cytoplasma und Kern. Weitere Versuche betreffen Kombinationen beider mit Ca- und Mg-Salzlösungen. Unter Heranziehung moderner Strukturauffassungen werden die chemisch-physikalischen Wirkungen der Ionen und der beiden Chemotherapeutica diskutiert. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Larin, N. M. (Virology Lab., Canine Res. Station of the Animal Health Trust, Kennet, Nr. Newmarket, Suffolk, England). **Einfluß von Ultravioletbestrahlung auf die elektrophoretischen Eigenschaften von Serumprotein.** (Nature **181**, 65, 1958.)

Der Einfluß von UV-Strahlung auf die Serumproteine gesunder erwachsener Menschen und von drei Tierarten (Hund, Kaninchen, Meerschweinchen) wurde auf elektrophoretischem Wege untersucht. Dabei ergab sich eine ähnliche Modifizierung sämtlicher Seren, ob die Bestrahlung bei 3° oder bei Raumtemperatur ausgeführt wurde. Bei zweistündiger Einstrahlung wurden bereits die Wanderungsgeschwindigkeit und wahrscheinlich auch die Fähigkeit der Proteine zur Bindung von Farbstoffen entscheidend verändert. Längere Bestrahlung führte zu einer vollständigen Veränderung im Aussehen der elektrophoretischen Diagramme. Die vorliegende Untersuchung zeigt weiter, daß – ohne Rücksicht auf den Mechanismus – die elektrophoretische Analyse von nativem oder modifiziertem Serumprotein einen Weg zu einem besseren Verständnis der Aktivität von Antikörpern und Komplement liefert. Weiter steht fest, daß Serumprotein durch UV-Bestrahlung in hohem Maße denaturiert wird. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Regelson, W. u. *J. F. Holland* (Med. A Dept., Roswell Park Memorial Inst., Buffalo 3, N.Y., USA). **Der anionische Polyelektrolyt Polyäthylensulfonat als neues anti-neoplastisches Agens.** (Nature **181**, 46–47, 1958.)

Es wurde beobachtet, daß durch Polyäthylensulfonat, einem Polymer mit vielen chemischen

und physikalischen Eigenschaften, ähnlich Heparin, die Inhibierung des Wachstums von sieben verpflanzten Mäusetumoren bewirkt wird. Durch entsprechende Einstellung der Dosis läßt sich diese Aktivität von den letalen antikoagulativen Wirkungen dieser Verbindung abtrennen. Anscheinend wurde mit dieser Substanz eine neue Klasse von anti-neoplastischen Agenzien entdeckt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Schmid, H. (Mannheim). **Aufgaben und Durchführung der Oberflächenprüfung.** (Werkstatt und Betrieb **90**, 19, 1957.) (5½ S.)

Die Aufgaben der Oberflächenprüfung, d. s. die Funktion der Oberfläche, die Rationalisierung der Bearbeitung im Hinblick auf die geforderte Oberflächenbeschaffenheit, die Gewährleistung einer gleichmäßigen Güte der Oberfläche und die Beseitigung von Meinungsverschiedenheiten infolge unterschiedlicher Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit sowie die Lösung dieser Aufgaben, werden behandelt. Die Durchführung der Oberflächenprüfung erfolgt, wie weiter ausgeführt ist, in 3 Stufen. Anschließend werden die verschiedenen Geräte, z. B. Interferenzmikroskop nach *Kohaut*, das Lichtschnittmikroskop nach Prof. *Schmaltz* sowie das Oberflächenmeßgerät Perth-O-Meter beschrieben. *F. Peters* (Hagen/W.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Cameron, A., C. H. Giles u. *T. H. MacEwan* (Dept. of Techn. Chem., Roy. Coll. of Sci., and Technol., Glasgow C 1, England). **Untersuchung monomolekularer Schichten. Teil VI: Prüfung der Reaktionen in Oberflächenfilmen aus Acetaten und Ketonen sowie von deren Zusammenhang zur Adsorption durch Celluloseacetat.** (J. chem. Soc. **1957**, 4304–4311.)

Monomolekulare Schichten aus Cetylacetat, Cellulosetriacetat, Methylstearylketon und Äthylstearylketon wurden auf Wasser und wäßrigen Lösungen einer Reihe von aliphatischen und aromatischen Verbindungen erzeugt, weiter wurde ein Mischfilm aus Celluloseacetat mit einem nichtionogenen „dispersen" Farbstoff für diese Substanz untersucht. Der von den Molekeln jeweils beanspruchte Raum und die Daten für die Kompressibilität der Filme zeigen, daß bei Gegenwart von Wasser die Ketongruppe wesentlich geringere Fähigkeiten zum Eingehen von Wasserstoffbindungen besitzt als die Acetatgruppe; folglich werden die Filme aus Ketonen auch viel weniger durch die gelösten Substanzen beeinflußt als die Acetatfilme. Stark ionisierte Verbindungen, einschließlich der sulfonierten Farbstoffe, erzeugen eine beträchtliche Expansion der Cellulosetriacetatfilme, obwohl diese in fester Phase keine Affinität zu diesem Stoff zeigen. Die erzielten Ergebnisse werden zur Klärung des Mechanismus der Adsorption gelöster Substanzen durch Cellulosetriacetat herangezogen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kipling, J. J. u. *D. B. Peakall* (Univ. Hull, England). **Adsorption an SiO_2- und TiO_2-Gelen aus binären Flüssigkeitsgemischen.** (J. Chem. Soc. **1957**, 4054–4058.)

Die Meßdaten über die physikalische Adsorption aus binären Flüssigkeitsgemischen bei 20° an SiO_2- und TiO_2-Gelen werden analysiert und die individuellen Adsorptionsisothermen aufgestellt. Bei den Alkohole enthaltenden Systemen wird dabei die in diesem Falle auftretende langsame Chemosorption berücksichtigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tomassi, W. u. *W. Lewicki.* **Potentiometrische Prüfung von Adsorptionsisothermen. Teil I.** (Przemysl Chemiczny, **1956**, Nr. 11, 626–628; Polish Technical Abstr. **1957**, Nr. 3, 69.)

Die Pulverelektrodenmethode wurde erstmals zur Prüfung von Pulvern aus aktiviertem und reinem Kohlenstoff angewandt. Dabei zeigte es sich, daß die Pulverelektroden aus Kohlenstoffpulvern ein leicht reproduzierbares Potential ergeben, das für die untersuchten Präparate charakteristisch ist. Es wurden nacheinander verschiedene Präparate von Aktivkohle zur Adsorption von Essigsäure aus ihren wäßrigen Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen angewandt. Dabei zeigte es sich, daß zwischen dem Potential π, der das Adsorbens und Essigsäure enthaltenden Pulverelektrode und ihrer Oberflächenkonzentration δ die Beziehung $\pi = \alpha + \delta$ gilt, die einen geradlinigen Funktionsverlauf zwischen log π und log σ liefert, welcher bisher unbekannt war. Die Pulverelektrodenmethode läßt sich vorteilhaft zur Bestimmung von Oberflächenkonzentrationen einsetzen, wenn die Konstanten bekannt sind, und zur Verfolgung und Kontrolle der Produktion von Aktivkohle.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Barrer, R. M. (Phys. Chem. Labs., Imperial Coll., London S.W. 7, England). **Dispersionsenergien in porösen Sorbentien.** (Nature **181**, 176 bis 177, 1958.)

Die Verstärkung der Dispersionskräfte in hochporösen Sorbentien durch die Bedingungen der Umgebung wird theoretisch diskutiert. Es zeigt sich, daß die Zahl der O- und C-Atome in Sorbentien mit Honigwabenstruktur nur etwa ein Drittel bis ein Viertel des Wertes in kompakten Sorbentien, wie Rutil oder Graphit, beträgt. Folglich wirkt sich die richtige Auswahl von N entscheidend auf die Berechnung der Wechselwirkungsenergie durch die Dispersionskräfte nach *De Boer* und *Custers* (Z. phys. Chem. B **25**, 225, 1934) aus.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Blank, M. und *V. K. La Mer* (Department of Chemistry, Columbia University, New York 27). **Die Überführung von monomolekularen Filmen durch Oberflächenkanäle. II. Mechanismus.** (J. Phys. Chem. **61**, 1611–1614, 1957.)

In zwei Wasseroberflächen, von denen die eine mit einem monomolekularen Film des Stoffes C bedeckt ist, taucht mit je einem Ende eine zu einem Halbkreis gebogene, benetzbare Rinne ein. Die durch die Rinne auf die zweite Wasseroberfläche übergehenden Anteile des Filmes werden dort kontinuierlich entfernt. Befindet sich auf der von dem Film mit dem anfänglichen Ausbreitungsdruck π_C bedeckten Oberfläche noch je eine Öllinse aus den beiden reinen Stoffen A und B mit den Oberflächensättigungsdrucken π_A und π_B, und ist $\pi_C > \pi_B > \pi_A$, so geht zunächst C durch die Rinne auf die leere Wasseroberfläche über, bis dessen Ausbreitungsdruck bis auf π_B abgesunken ist. Dann beginnt B sich zu einer monomolekularen

Schicht auszubreiten, die ebenfalls durch die Rinne überführt wird, bis B ganz verschwunen ist. Zum Schluß geht A über. Sind jedoch A und B von vornherein als eine gemischte Öllinse vorhanden, so gehen sie auch gemeinsam als Mischfilm über. Der Film nimmt bei dem Überführungsprozeß durch die Rinne eine Wasserschicht von beträchtlicher Dicke mit, auch wenn darunter eine hydrostatisch bedingte Gegenströmung vorhanden ist. Im Anschluß an eine frühere Arbeit der Vff. (Ref. Kolloid-Z. **152**, 81, 1957) wird eine quantitative Theorie der Überführungsgeschwindigkeit aufgestellt und experimentell geprüft.

H. Lange (Düsseldorf)

Mitra, S. P. u. *D. Prakash* (Sheila Dhar Inst. of Soil Sci., Univ. of Allahabad, Allahabad, Indien). **Phosphatadsorption durch indische Tone (Kaolinit und Montmorillonit) bei verschiedenen p_H-Werten.** (Z. phys. Chem. **207**, 205–209, 1957.)

Die Adsorption von Phosphat aus Phosphorsäure und anderen löslichen Phosphaten durch Kaolinit und Montmorillonit wurde bei verschiedenen p_H-Werten (4 bis 9) untersucht, wobei sich zeigte, daß die durch diese Tone adsorbierte Menge mit steigendem p_H-Wert abnimmt. Montmorillonit adsorbiert aus H_3PO_4 und KH_2PO_4-Lösungen weniger Phosphat als Kaolinit bei sämtlichen untersuchten p_H-Werten. Die Phpsphatadsorption im sauren Gebiet, d. h. bei $p_H = 5$, ist durch die Reaktion mit adsorbierten Aluminiumionen oder Oberflächenfilmen aus Aluminiumoxydhydrat bedingt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wilson, A., M. B. Epstein und *J. Ross* (Colgate Palmolive Company, Jersey City, New Jersey). **Die Adsorption von Natriumlaurylsulfat und Laurylalkohol an der Grenzfläche Luft-Flüssigkeit.** (J. Colloid Sci. **12**, 345–355, 1957.)

Die Adsorption von Natriumdodecylsulfat an der Oberfläche seiner wäßrigen Lösungen wird aus der durch eine Vergrößerung der Oberfläche bedingten Abnahme der Konzentration der Lösungen ermittelt. Die Oberflächenvergrößerung wird durch Erzeugung einer großen Zahl von Luftblasen herbeigeführt. Um die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes zu gewährleisten, wird der aus den Blasen gebildete Kugelschaum längere Zeit von oben nach unten von der Lösung durchströmt. Bei steigender Konzentration nimmt die Adsorption bis zur kritischen Mizellbildungskonzentration zu und bleibt dann konstant auf einem Wert, der einer Fläche von 40 Å² pro Molekül entspricht. Eine Oberflächenhydrolyse findet nicht statt. Adsorptionsmessungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Dodecylalkohol ergaben, daß ein Überschreiten der Übergangstemperatur für langsam und schnell auslaufende Schaumlamellen keinen Einfluß auf die Adsorption der beiden gelösten Stoffe hat.

H. Lange (Düsseldorf)

Eley, D. D. und *D. G. Hedge* (Department of Chemistry, The University, Nottingham). **Die Energetik der Wechselwirkung zwischen Lipoiden und Proteinen.** (J. Colloid Sci. **12**, 419–419, 1957.)

Die Wechselwirkung zwischen monomolekularen Filmen von Lipoiden (Stearinsäure, Cholesterin), die auf Wasser gespreitet waren, und unmittelbar unter die Filme injizierten Proteinen (Insulin, Rinderplasma-Albumin, Lysozym) wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Wechselwirkung äußert sich in einer starken Zunahme des Spreitungsdruckes π des Films. Die Zunahme wird auf das Eindringen der unpolaren Seitenketten der ersten adsorbierten Schicht des Proteins in den Film zurückgeführt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der Zunahme von π nach der Injektion ergibt sich die Aktivierungsenergie für die Adsorption des Proteins am Lipoidfilm; sie liegt für Stearinsäure als Lipoid bei den untersuchten Proteinen im Bereich zwischen 4200 und 10600 cal/Mol. Auf Grund der Vorstellung, daß ein Gleichgewicht zwischen den in den Film eingedrungenen und den dicht unterhalb des Films befindlichen Seitenketten besteht, konnten die Adsorptionsenergien für die verschiedenen Proteine miteinander verglichen und die Zahl der eingedrungenen Seitenketten berechnet werden. Die Adsorptionsenergien pro CH_2-Gruppe der eingedrungenen Seitenketten liegen bei Stearinsäure um 500 cal, bei Cholesterin 700 cal. Sie sind kleiner als die sonst beim Eindringen langkettiger Moleküle in gleichartige Filme bekannten Werte. Das wird darauf zurückgeführt, daß die an die Peptidketten gebundenen Seitenketten nicht mit allen ihren CH_2-Gruppen in den Film eindringen können. Die Zahl der eingedrungeneu Seitenketten ist am Cholesterinfilm kleiner als am Stearinsäurefilm.

H. Lange (Düsseldorf)

Schay, G., I. Halász, F. Nagy, G. Y. Székely u. *S. Szönyi* (Inst. f. phys. Chem. d. Technischen Univ. Budapest u. Zentralforsch.-Inst. für Chem. d. Ungarischen Akad. d. Wissensch., Budapest XI, Sztoczek u. 2, Ungarn). **Untersuchungen auf dem Gebiet der physikalischen Adsorption.** (Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **13**, 181–200, 1957.)

Kurze Übersicht über die bis zum Jahre 1955 durchgeführten Arbeiten. Es wird u. a. über eine vereinfachte BET-Methode zur Oberflächenberechnung, über eine neue hydrostatische Waage zur Adsorptionsmessung, über die Bestimmung von Mischisothermen mit der Strömungsmethode, über die statistische Theorie der Mischadsorption, ferner über die Weiterverfolgung der Analogie zwischen Adsorption und Kondensation von Dämpfen berichtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Levine, O. und *W. A. Zisman* (Georgetown University und U.S. Naval Research Laboratory, Washington, D. C.). **Physikalische Eigenschaften an der Grenzfläche Festkörper-Luft adsorbierter monomolekularer Schichten. II. Mechanische Festigkeit aliphatischer polarer Verbindungen und Einfluß einer Halogenierung.** (J. Phys. Chem. **61**, 1188–1196 1957.)

Die mechanische Festigkeit von Filmen langkettiger organischer Substanzen auf Glasplatten kann bestimmt werden, indem man die Reibung beim Darübergleiten einer belasteten Stahlkugel mehrmals nacheinander auf der gleichen Spur mißt, bis ein plötzlicher Anstieg der Reibungskraft anzeigt, daß der Film auf dieser Spur zerstört ist. Die Filme wurden durch Herausziehen der in die Schmelze oder Lösung des Stoffes eingetauchten Platten oder durch Aufkondensieren ihres Dampfes hergestellt. Die Packungsdichte des Films wurde durch Randwinkelmessungen mit Methyleniodid kontrolliert. In der homologen Reihe der Fettsäuren nimmt die Stabilität der Filme bis zu C_{13} sehr stark zu, um sich bei weiterer Kettenverlängerung nur noch wenig zu ändern. Im einzelnen zeigen die Versuche, daß die Filme sich bis zu C_{12} wie Flüssigkeiten, von C_{13} bis C_{15} wie plastische Körper

und von C_{16} ab wie kristalline Festkörper verhalten. Filme von perfluorierten Fettsäuren sowie von Telomeren aus Tetrafluoräthylen sind von C_{12} ab plastisch oder fest-kristallin. Auf Grund der vorliegenden und früherer Arbeiten können folgende Voraussetzungen für ein gutes physikalisch adsorbiertes Grenzschutzmittel angegeben werden: Das Mittel muß einen dicht gepackten Film mit großer intermolekularer Kohäsionsenergie bilden. Das Molekül muß eine polare Endgruppe haben, die eine starke Adhäsion an der festen Unterlage ausübt. Die äußeren Endgruppen müssen so beschaffen sein, daß der adsorbierte Film eine möglichst kleine Oberflächenenergie hat. Schließlich darf das Mittel aus einer Lösung in Öl nicht als Mischfilm mit dem Lösungsmittel adsorbiert werden. *H. Lange* (Düsseldorf)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Lu Valle. J. E. und *J. M. Jackson* (Technical Operations, Inc., Arlington Laboratory, Arlington, Mass.). **Das Zeta-Potential von Silberbromid bei Anwesenheit verschiedener photographisch interessanter Substanzen.** (J. Phys. Chem. **61**, 1216–1222, 1957.)

Im Rahmen von Untersuchungen zur Chemie des photographischen Entwicklungsprozesses wurde der Einfluß von optischen Sensibilisatoren (Pinakryptolgrün und -gelb), chemischen Sensibilisatoren (Thioharnstoff), Entwicklern (N-Methyl-p-aminophenol und 2-Amino-5-diäthylaminotoluol), Entwicklungsbeschleunigern (Laurylpyridiniumbromid und Phenosafranin) sowie von Gelatine auf das ζ-Potential eines AgBr-Sols untersucht. Dabei wurden auch die p_H- und p_{Ag}-Werte variiert. Nur bei Abwesenheit von Gelatine kann der Einfluß der zugesetzten Stoffe auf das ζ-Potential des AgBr als solchem beobachtet werden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß Adsorptionsvorgänge eine bedeutende Rolle beim Entwicklungsvorgang spielen. Die Wirkung der Entwicklungsbeschleuniger beruht darauf, daß sie unter gleichzeitiger Desorption von Gelatine, Farbstoffen usw. am AgBr adsorbiert werden und, möglicherweise unter Komplexbildung mit dem Entwickler, die Potentialschranke für die Annäherung des letzteren an das AgBr-Korn verkleinern.

H. Lange (Düsseldorf)

Rörig, H. **Exoelektronen beim Verschleißvorgang.** (Metall **11**, 768, 1957.) (1 S.)

Nachdem mit der Entdeckung der sogenannten Exoelektronen ein neuer Forschungszweig auf dem Gebiet der Oberflächenuntersuchungen erschlossen wurde, wurden derartige Untersuchungen auch auf den Verschleißvorgang ausgedehnt. Die beschriebenen Versuche sind nur als Vorklärung gedacht. Es ist zu erwarten, daß bei eingehenderen Untersuchungen die Fragen des Reibverschleißes und der Riffelbildung einer weiteren Klärung zugänglich sind. *F. Peters* (Hagen/W.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Zubov, P. I., Z. N. Žurkina, V. A. Kargin (L. Ja. Karpov-Inst. f. physikal.-chem. Forschung). **Die Struktur von Gallerten. 10. Globulisierung von Kautschuk bei Zugabe von Nichtlösungsmitteln zur Lösung.** (Kolloidnyi Žurnal **19**, 430–434, 1957.)

Bei Zugabe von „Nichtlösungsmitteln" zu Kautschuklösungen tritt eine Globulisierung der Makromolekeln ein, die derjenigen ähnlich ist, die bei der Einführung von aktiven Substanzen (Schwefelmonochlorid, Halogene usw.) in die Kautschuklösung stattfindet. Unter dem Einfluß von Methanol als „Nichtlösungsmittel" geht die Gerinnung des Kautschuks schneller vor sich als bei der Einwirkung von Halogen oder bei der Vulkanisierung. Die bei der Methanolfällung erhaltenen kugeligen Strukturen sind jedoch weit weniger beständig. Sie wandeln sich wieder in die linearen Gebilde um, die für den ursprünglichen Kautschuk charakteristisch sind. *K. C. Buschbeck*

Gupta, S. L. (Dept. of Chem., Univ. Coll. of Sci. and Technol., Calcutta, Indien). **Analyse der Neutralisationskurven kolloidaler Säuren. Teil III.** (J. Indian Chem. Soc. **34**, 691–696, 1957.)

Die Neutralisationskurven von zwei in kolloidaler Form dispergierten sauren Kunstharzen (Resorcin-Formaldehyd-Kopolymeren und Amberlite IR 100) wurden theoretisch analysiert, wobei von früher publizierten Modellvorstellungen ausgegangen wurde (s. J. Indian Chem. Soc. **34**, 691 bis 696, 1957.)

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bungenberg de Jong, H. G. u. *M. J. Lexmond* (Dept. of Med. Chem., Univ. of Leiden, Niederlande). **Konduktometrische Untersuchungen an kolloiden Systemen von Ei-Phosphatiden in Gemischen aus tertiärem Butanol und Wasser. I. a, b: Anstieg des Widerstandes bei der Bildung opaleszenter Systeme.** (Konink. Nederl. Akad. Wetenschap. Proc. **60**, 337–347; 348–359, 1957.)

Wird die wäßrige Lösung eines Phosphatides in etwa 30%igem tertiärem Butanol stufenweise weiter mit Wasser verdünnt, so tritt eine deutliche Opaleszenz bei einer Konzentration von etwas weniger als 25 Vol.-% an tertiärem Butanol auf. Bei weiterer Wasserzugabe steigt diese an, und damit läuft eine deutliche Zunahme des elektrischen Widerstandes parallel. Bei der Untersuchung dieses Effektes wurde der Widerstandsfaktor verfolgt, d. i. der Quotient aus dem beobachteten Widerstand des blau fluoreszierenden Systems und dem (durch Extrapolation gefundenen) Widerstand, der ohne Übergang von klar nach opaleszierend zu beobachten wäre. Dieser Widerstandsfaktor hängt von der Verdünnungsgeschwindigkeit ab, und deshalb war es notwendig, die zeitliche Durchführung der Verdünnung genau festzulegen. Die Zunahme des Widerstandes hat im allgemeinen zwei verschiedene Ursachen, nämlich:

a) ist sie bedingt durch den zusätzlichen Widerstand, der im System infolge der Bildung von Phosphatidteilchen auftritt, und

b) durch den verringerten Beitrag des Phosphatides zur Gesamtleitfähigkeit. Ist die Leitfähigkeit des Mediums durch den Zusatz von Neutralsalzen bereits genügend erhöht, so spielt nur noch der Grund a eine Rolle für die Widerstandszunahme. Dann tritt ein:

1. Die Widerstandszunahme bei konstanter Salzkonzentration (20 mMol/l NaCl) folgt einer Potenzfunktion der Phosphatidkonzentration (Exponent zwischen 1 und 1,25).

2. Sie ist unabhängig von der Art des zur Steigerung der Leitfähigkeit des Mediums verwendeten

Salzes (NaCl, $CaCl_2$) und unabhängig von der Salzkonzentration (1–600 mMol/l NaCl, 1–250 mÄquiv/l $CaCl_2$).

Weiter läßt der am opaleszierenden System beobachtbare Einfluß auf das elektrische Feld vermuten, daß die Phosphatidteilchen anisometrisch hinsichtlich der Gestalt sind. Die an eingetauchten Kugeln, Platten und Zylindern durchgeführten Modellversuche zur Feststellung der dabei erzielbaren Widerstandzunahme führen zu dem Schluß, daß es sich bei den anisometrischen Phosphatidteilchen im blau opaleszierenden System um dünne Platten handeln muß. Demnach hat der Widerstandsanstieg des Phosphatidsystems bei schrittweiser Erniedrigung der Konzentration an tertiärem Butanol eine geometrische Ursache, d. h. die Stromwege sind durch die Ausbildung plattenartiger Teilchen verlängert. Damit finden auch die festgestellte Unabhängigkeit von der Art des verwendeten Salzes und dessen Konzentration ihre Erklärung. Demnach bildet die konduktometrische Titration eine hervorragende Methode zur Untersuchung der smektischen Phase von Phosphatiden, besonders derjenigen Faktoren, die die Ausbildung der Plattenstrukturen beeinflussen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Plötze, E., G. Huckert und *R. Plötze* (Radiolog. Inst. d. Univ. Freiburg i. Br.). **Charakteristische Flüssigkeitsstrukturen in verdünnten Kaolinitsuspensionen.** (Naturwiss. **45**, 36–37, 1958.)

In Ergänzung zu Befunden der Temperatur- und der Konzentrationsabhängigkeit nach *Ostwalds* Kapillarmethode gemessener Viskositäten und der Strukturviskosität (s. Kolloid-Z. **147**, 62, 1956) wird die Entstehung von Flüssigkeitsstrukturen diskutiert und als erste Bestätigung auf Versuche mit makromolekularen, homöopolaren Linearkolloiden hingewiesen, bei denen ein entsprechender Abfall der Viskositätskurve nachweisbar ist.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bungenberg de Jong, H. G. u. *M. J. Lexmond* (Dept. of Med. Chem., Univ. of Leiden, Niederlande). **Konduktometrische Untersuchungen an kolloiden Systemen von Ei-Phosphatiden in Gemischen aus tertiärem Butanol und Wasser. II. Einfluß von p_H-Wert, von Na-Laurylsulfat und einiger Nichtelektrolyte mit langen Ketten auf die Widerstandszunahme.** (Konink. Nederl. Akad. Wetenschap. Proc. **60**, 360–370, 1957.)

Mit der entwickelten Untersuchungsmethode (Konink. Nederl. Akad. Wetenschap. Proc. **60**, 337–359, 1957) wurden weitere Versuche zur Aufklärung der die Ausbildung der smektischen Phase in plattenartigen Teilchen beeinflussenden Faktoren durchgeführt. Zur Sicherstellung, daß Änderungen im Widerstandsfaktor allein durch die Ausbildung dünner Platten bedingt waren, wurden die Untersuchungen bei einer genügend hohen NaCl-Konzentration vorgenommen (10 oder 20 mMol/l NaCl). In einem großen p_H-Bereich (2,3 bis 7,6) ist der Widerstandsfaktor p_H-unabhängig. Oberhalb $p_H = 7{,}6$ nimmt er allmählich ab, und zwischen $p_H = 10{,}5$ und 11,2 sinkt er auf einen Wert, der nur etwas über 1 liegt, was bedeutet, daß hier die smektische Phase nicht länger plattenartige Teilchen bildet. Aus p_H-Titrationskurven findet man, daß der p_H-Wert der NH_2-Gruppe von Kephalin in 20%igem tertiärem Butanol bei etwa $p_H = 9{,}5$ liegen muß. Man schließt, daß die elektrische Dekompensation an der Oberfläche der Phosphatidmizelle zu einer Unterdrückung der plattenartigen Teilchen führen kann. Eine elektrische Dekompensation müßte sich aber auch durch die Aufnahme langkettiger Elektrolyte (ohne p_H-Änderung) bewirken lassen. Tatsächlich ließ sich nun zeigen, daß die Verringerung des Widerstandsfaktors bis auf einen Wert dicht an 1 ebenso durch Na-Laurylsulfat zu erreichen ist. Das nötige Verhältnis zwischen Laurylsulfat und Phosphatid ist nicht wesentlich von dem für den Anteil zwischen Kephalin und Lezithin im Ei-Phosphatid berechneten verschieden. Zur Kontrolle dafür, daß die Wirkung des Na-Laurylsulfats tatsächlich durch elektrische Dekompensation bedingt sei und nicht die Folge seiner langen Kohlenwasserstoffkette darstellt, die in die Phosphatidmizelle eindringt, wurde der Einfluß einer Anzahl von langkettigen Nichtelektrolyten (z. B. von Oleylalkohol, n-Decanol, Ceten) bei einem bestimmten Mengenverhältnis zwischen Nichtelektrolyt und Phosphatid untersucht. Diese erzeugen mit Sicherheit einen anderen Effekt als Na-Laurylsulfat, auch tritt dabei keine Abnahme des Widerstandsfaktors, eher das Gegenteil, ein. Die eigentümlichen Änderungen der Kurve für den Widerstandsfaktor unter dem Einfluß von langkettigen Nichtelektrolyten werden beschrieben. Weiter wird eine vorläufige Theorie zur Deutung des Haupteffektes, nämlich des stark erhöhten Widerstandsfaktors, dargelegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Meguro, K., T. Kondo u. *N. Ohba* (Nedzu Chem. Lab., Musashi Univ., Nerima, Tokyo, Japan). **Eine neue analytische Methode für die Daten der elektrischen Leitfähigkeit in Lösungen grenzflächenaktiver Substanzen.** (Bull. Chem. Soc. Japan, **30** 905–908, 1957.)

Die früher beschriebene (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 760, 1957) neue analytische Methode zur Auswertung von Daten der elektrischen Leitfähigkeit von wäßrigen Lösungen grenzflächenaktiver Substanzen wurde nunmehr zur Aufklärung des Einflusses von Temperatur und Zusatz von organischen Lösungsmitteln oder anorganischen Salzen auf die Eigenschaften von Detergentien in Lösungen angewandt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kaufman, S. und *C. R. Singleterry* (Chemistry Division, U.S. Naval Research Laboratory, Washington 25, D. C.). **Einfluß des Kations auf die Mizellbildung von Sulfonaten in Benzol.** (J. Colloid Sci. **12**, 465–479, 1957.)

Die Aggregation von Salzen der Dinonylnaphthalinsulfonsäure mit einer Reihe von ein- und mehrwertigen Kationen sowie von der freien Säure in Benzol wurde auf Grund der Fluoreszenzdepolarisation von zugesetztem Rhodamin B sowie in einzelnen Fällen kryoskopisch untersucht. Die Aggregationszahl der Mizellen lag für alle Kationen zwischen 9 und 14; sie war in fast allen Fällen praktisch unabhängig von der Konzentration und vom Feuchtigkeitsgehalt. Hierin unterschieden sich diese Sulfonate von den früher untersuchten Phenylstearaten, deren Aggregationszahl stark von der Art des Kations, sowie von der Konzentration und Feuchtigkeit beeinflußt wird. Die Viskosität der Lösungen ist größer, als nach der Gleichung von *Einstein* für kugelförmige Partikeln zu erwarten ist. Die Frage, ob das an einer Asymmetrie oder an

einer Solvation oder an einer unregelmäßig geformten Oberfläche der Mizellen liegt, kann noch nicht entschieden werden. Das scheinbare Volumen des Anions nimmt mit steigender Tendenz des Kations zur Bildung von Koordinationskomplexen – ausgedrückt durch e^2/r, wobei e die Ladung und r der Radius des Kations ist – ab. Daraus ist zu schließen, daß Koordinationskräfte zwischen dem Metallion und den Sauerstoffatomen des Anions für die Stabilität der Mizellen mit maßgebend sind.

H. Lange (Düsseldorf)

Frank, H. P. (Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn, New York). **Die Mizellbildung einiger Azofarbstoffe.** (J. Colloid Sci. **12**, 480–495, 1957.)

Der Lösungszustand von Orange OII und von Benzopurpurin 4 B in wäßrigen Lösungen ohne Salzzusatz sowie bei Anwesenheit von KCl wurde durch Messungen der Leitfähigkeit, der Viskosität und der Lichtstreuung untersucht. Nur bei Salzzusatz werden größere stäbchenförmige Mizellen gebildet. Die Farbstoffionen sind dabei wahrscheinlich nach Art einer Geldrolle angeordnet. Benzopurpurin 4B bildet wesentlich größere Mizellen als Orange OII. *H Lange* (Düsseldorf)

Woodside, D. L. (Rutgers' Univ., USA). **Gegenionenassoziation bei Polyelektrolyten.** (Diss. Abstr. **17**, 2440, 1957; Publ. Nr. 22562, Dissertation 1957, 74 S.)

Mit dem Ziele der Aufklärung der möglichen spezifischen Effekte von Gegenionen auf die elektrische Ladung von Polyelektrolyten wurden kationische und anionische Polyelektrolyte bei Verwendung einer Reihe verschiedenartiger Gegenionen elektrophoretisch untersucht. Zur Feststellung der Molekeldimensionen wurden die elektrophoretischen durch Viskositätsmessungen ergänzt. Es konnte gezeigt werden, daß die Bindung der Gegenionen nur an spezifischen Stellen der Polyelektrolyte eintritt. Dis bisher nur mit Bromidionen erreichte Ladungsumkehr bei Polyseifen auf der Basis von Poly-4-Vinyl-Pyridin ist auch mit einigen anderen Anionen möglich.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schwab, H. (Rutger's Univ., USA). **Versuch zur Trennung synthetischer Anionenseifen durch Ionenaustauscherchromatographie.** (Diss. Abstr. **17**, 2171, 1957; Publ. Nr. 22546, Dissertation 1957, 97 S.)

Die Trennung der synthetischen Anionenseifen *Ultrawet* und *Duponol* und ihrer Sulfatester-Homologen wurde durch Ionenaustauscherchromatographie unter Verwendung alkoholischer Elutionsmittel versucht. Es zeigte sich zunächst, daß das wenig-verzweigte *Dowex*-1-Harz die Elution der grenzflächenaktiven Substanzen begünstigt. Weiter fand man, daß durch Temperaturerhöhung die Trennung von *Ultrawet* und *Duponol*, durch niedrige Temperaturen dagegen die Trennung der Sulfatester voneinander begünstigt wird. Jedoch war der Verlauf der Elutionskurven stets so, daß daraus keine praktische Trennungsmethode entwickelt werden konnte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ross, S. und *J. B. Hudson* (Department of Chemistry, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York). **Konstante des Henryschen Gesetzes für Butadien in wäßrigen Lösungen eines kationischen oberflächenaktiven Stoffes.** (J. Colloid Sci. **12**, 523 bis 525, 1957.)

Die Löslichkeit von 1,3-Butadiendampf in Wasser und in wäßrigen Lösungen von Hyamin 1622 (p-Diisobutylphenoxyäthoxyäthyl-dimethylbenzylammoniumchlorid) bei verschiedenen Konzentrationen wurde als Funktion des Druckes gemessen. Das *Henry*sche Gesetz ist in allen Fällen erfüllt. Die zugehörige Konstante verschiebt sich bei steigender Hyamin-Konzentration im Sinne zunehmender Löslichkeit des Butadiens. Bei den Hyamin-Lösungen ist die Konstante eine lineare Funktion des Logarithmus der Hyaminkonzentration. Die Extrapolation auf denjenigen Wert der Konstanten, der für reines Wasser erhalten wurde, ergibt eine Konzentration, die mit der anderweitig ermittelten kritischen Mizellbildungskonzentration übereinstimmt. Hieraus ist zu entnehmen, daß eine Solubilisation des Butadiens in den Mizellen des Hyamins erfolgt. *H. Lange* (Düsseldorf)

Williams, E. F., N. T. Woodberry und *J. K. Dixon.* **Reinigung und Oberflächenspannungseigenschaften von Alkylnatriumsulfobernsteinsäureestern.** (J. Colloid Sci. **12**, 452–459, 1957.)

Die Na-Salze der Dialkyl-sulfobernsteinsäureester können durch Umkristallisieren aus Wasser-Methanolgemischen und durch Adsorption der Verunreinigungen an Aktivkohle in hoher Reinheit gewonnen werden. Der Erfolg der einzelnen Reinigungsoperationen kann nach dem Verschwinden des Minimums in der Kurve für die Oberflächenspannung γ als Funktion der Konzentration c beurteilt werden. Aus dem Verlauf der γ, log c-Kurven für hochgereinigte Muster der Di-n-butyl,-n-amyl,-n-hexyl,-n-oktyl, -isobutyl- und -2-äthylhexylverbindung wird geschlossen, daß bei den kürzerkettigen Gliedern eine Aggregation schon unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) eintritt, und daß eine Oberflächenhydrolyse erfolgt. Zwischen log CMC und der Zahl der C-Atome der Alkylgruppen besteht bei den geradkettigen Verbindungen eine lineare Abhängigkeit. *H. Lange* (Düsseldorf)

Naik, B. G. und *K. B. Deshpaned* (Chemical Laboratories, Institute of Science, Bombay). **Lichtstreuung in Seife-Lösungsmittel-Systemen. Teil I. Natriumstearat in Glyzerin und in Äthylenglykol: Depolarisations- und Intensitätsmessungen.** (J. Indian Chem. Soc. **34**, 555–558, 1957.)

An gelbildenden Lösungen von Natriumstearat in Glyzerin und in Äthylenglykol wurden in einem Temperaturbereich, welcher die Erstarrungstemperatur einschließt, die Depolarisation und die Intensität des unter verschiedenen Winkeln gestreuten Lichtes gemessen. Es ergab sich, daß bei der Abkühlung und Erstarrung die Größe der Teilchen abnimmt, ihre Zahl jedoch ansteigt. Bei Erhöhung der Gelkonzentration nehmen Zahl und Größe zu. Die Abnahme der Teilchengröße bei der Abkühlung bedeutet jedoch nicht notwendigerweise eine Verringerung des Teilchenvolumens, da hier unter der Größe eines Teilchens seine größte Ausdehnung verstanden wird. Das Teilchenvolumen nimmt wahrscheinlich bei der Abkühlung unter Übergang aus einer gestreckten in eine mehr kugelförmige Gestalt zu. *H. Lange* (Düsseldorf)

Deshpande, K. B. und *K. P. Buch* (Chemical Laboratories, Institute, of Science, Bombay). **Phasen-Verhalten von Natriumoleat in Nujol.** (J. Indian Chem. Soc. **34**, 573–576, 1957.)

Bei der Untersuchung einer Reihe von Mischungen aus Natriumoleat und Nujol (Paraffinöl) bei verschiedenen Temperaturen konnte das Auftreten mehrerer Phasen festgestellt werden, die sich durch ihre mechanischen und optischen Eigenschaften voneinander unterschieden.

H. Lange (Düsseldorf)

Hoeve, C. A. J. und *G. C. Benson* (Division of Pure Chemistry, National Research Laboratories, Ottawa, Canada). **Über die statistisch-mechanische Theorie der Mizellenbildung in Waschmittellösungen** (J. Phys. Chem. **61**, 1149–1158, 1957.)

Statistisch-mechanische Berechnungen über mizellare Lösungen nichtionogener Waschmittel unter der Voraussetzung einer flüssigkeitsähnlichen Struktur des Mizelleninneren ergeben Verteilungsfunktionen für die Mizellengröße mit einem ausgeprägten Maximum. Bei größeren Mizellen ist eine abgeplattete Ellipsoidform anzunehmen. Bei ionogenen Waschmitteln, für welche die Berechnungen viel schwieriger sind, ist hingegen auch eine gestreckte Form möglich. Bei der theoretischen Deutung von Versuchsergebnissen darf man nicht, wie das vielfach geschehen ist, mit konstanter Mizellengröße und Einzelionen-Konzentration oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration rechnen.

H. Lange (Düsseldorf)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Ford, R. A. (Research Dep., Brit. Nylon Spinners Ltd., Pontypool, Monmouthshire, England). **Photochemische Prozesse in Festkörpern: Die Kinetik von Reaktionen freier Radikale in Nylon.** (J. Colloid Sci. **12**, 271–282, 1957.)

Es wurde beobachtet, daß sich in Nylonfilmen unter dem Einfluß von UV-Licht ein Absorptionskern bei 2900 Å bildet. Die zugrunde liegenden Prozesse verlaufen über freie Radikale, und es wird angenommen, daß der Absorptionskern ein Alkyl- oder Acylperoxydradikal ist. Die Kinetik seiner Entstehung wurde spektrophotometrisch untersucht. Die Brauchbarkeit von polychromatischem Licht für diese Art von Untersuchungen wird nachgewiesen. Charakteristische Eigenschaften des Systems folgen aus dem Unterschied zwischen den Diffusionsgeschwindigkeiten von Gasen und Radikalen in Hochpolymeren. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Radikalen ist wahrscheinlich um wenigstens 6 Größenordnungen kleiner als die der Gase. Die Autoren weisen auf die Möglichkeit hin, Nylonfilme als Trägersubstanz für das Studium freier Radikale bei Raumtemperatur zu verwenden.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Li, N. C., B. E. Doody u. *J. M. White.* **Einige Metall-Komplexe von Glycin-Peptiden, Histidin und verwandten Substanzen.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5859–5863, 1957.)

Für die Ermittlung der Bildungskonstanten der Co(II)-Komplexe von Glycylglycin, Glycylglycylglycin und Tetraglycin wurde eine Methode entwickelt, die auf Anwendung von Ionenaustauschern beruht und deren Ergebnisse mit denen der p_H-Methode übereinstimmen. Es wird gezeigt, daß die koordinativ bindenden Stellen der Glycin-Peptide gegenüber dem Co(II) wahrscheinlich die terminalen Amino-Gruppen und der unmittelbar benachbarte Peptid-Sauerstoff sind. Die Bildungskonstanten von Cu(II)-, Ni(II)- und Uranyl-Komplexen des Glycylglycins, Glycinamids, Histidins und des Histidin-Esters wurden gemessen und verglichen. Die bevorzugten Koordinationsstellen des Histidins für Cu(II)-, Ni(II)- und Uranyl-Ionen sind wahrscheinlich der „Pyridin"-Stickstoff der Imidazol-Gruppe und der Amino-Gruppe. Die Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse von Histidin-Methylester wurde in An- und Abwesenheit von Metallionen bestimmt. Dabei wurde gefunden, daß mit zunehmender Stabilität des Metall-Ester-Komplexes die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktion größer wird.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Gedin, H. I. u. *J. Porath* (Inst. of Biochem., Univ. of Uppsala, Schweden). **Studien über Zonenelektrophorese in senkrechten Säulen. II. Zonenelektrophorese von Serumproteinen.** (Biochim. Biophys. Acta **26**, 159–169, 1957.)

Es werden Bedingungen für die Trennung von Rinderserumalbumin und α_1-Globulin durch Zonenelektrophorese in Säulen beschrieben. Normales menschliches Serumalbumin wurde fraktioniert und die elektrophoretische Verteilung einiger gefärbter Serum-Protein-Komplexe verfolgt. Es wird ein Beispiel für eine verlängerte Elektrophorese bei gleichzeitigem Gegenstrom von Pufferlösung angeführt. Die elektrophoretische Aufteilung von C-reaktivem Protein in einigen pathologischen menschlichen Seren wird geschildert. Die Herstellung von teilweise gereinigtem Diphterie-Antitoxin aus Pferdeserum durch Zonenelektrophorese wird beschrieben. Einige Aspekte bezüglich der Möglichkeiten, die Zonenelektrophorese für präparative und analytische Zwecke zu verwenden, werden diskutiert. *Rolf Duden* (Frankfurt a. M.)

Davidson, N. u. *R. Gold* (Dept. of Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass. USA). **Die kernmagnetische Relaxionszeit von Wasser-Protonen in Eisenhämoglobin-Lösungen.** (Biochim. Biophys. Acta **26**, 370–373, 1957.)

Fe^{III}-Hämoglobinmoleküle in Lösung verringern die kernmagnetische Relaxationszeit von Wasser-Protonen. Ein Vergleich dieses Effektes mit den größeren Effekten von $Fe(H_2O)_6^{+++}$ und Hämin (auf Pyridin-Protonen) und den geringeren Effekten von CO-Fe-Hämoglobin und Fe^{III}-Hämoglobincyanid läßt vermuten, daß die Eisenatome von Hämoglobin 5–10 Å unterhalb der Oberfläche des Proteins liegen. *Rolf Duden* (Frankfurt a. M.)

Markus, G. u. *F. Karush* (Dept. of Pediatrics, School of Medicine, Univ. of Pennsylv. and The Children's Hospital of Philadelphia). **Einwirkung von Azo-Farbstoff-Anionen auf die Struktur von Serumalbumin.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 89–94, 1958.)

Die Einwirkung verschiedener Azofarbstoffe auf die optische Drehung von menschlichem Serumalbumin (HSA) wurde bei p_H 7,4 und Zimmertemperatur bestimmt. Der Effekt der Farbstoffe mit der allgemeinen Struktur: p-Benzolazobenzoylaminoessigsäure hängt von dem Substituenten ab, der die p-Stellung der endständigen Phenolgruppe besetzt. OH in dieser Stellung steigert die Links-

drehung auf —90°, $(CH_3)_2N$— erniedrigt sie auf —16°. Die d- und l-Isomeren desselben Farbstoffs haben verschiedene Auswirkung. Die Veränderungen sind völlig reversibel. Die in 2 Fällen gemessene Rotationsdispersion hängt ebenfalls von der Natur des Substituenten ab. Großen Änderungen der Drehwerte läuft eine sehr geringe Änderung der Viskosität parallel. Die am stärksten gebundenen Farbstoffe bewirken die größten Abweichungen von den „nativen" Drehwerten. Durch die Wechselwirkung des Farbstoffes mit dem Albuminmolekül wird die sekundäre Organisation der Moleküle beeinflußt. Es werden Rückschlüsse auf die Anpassungsfähigkeit der Konfiguration und die Biegsamkeit der Albuminmoleküle gezogen.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Tonomura, Y. u. *H. Matsumiya* (Res. Inst. for Catalysis, Chem. Dept., Faculty of Science, Univ. of Hokkaido, Sapporo, Japan). **Rotationsdiffusion von Actomyosin.** (Biochim. Biophys. Acta **27**, 311–318, 1958.)

Die Viskosität, die Intensität der Strömungsdoppelbrechung und die Rotationsdiffusionskonstante von Myosin B (aus Kaninchen-Skelettmuskel) wurden in einem weiten Bereich des Geschwindigkeitsgradienten untersucht. Daraus wurden folgende Schlußfolgerungen gezogen: Die Elementarteilchen sind normalerweise durch elektrostatische Wechselwirkungen miteinander vernetzt. Die Vernetzung wird bei hohem Geschwindigkeitsgradienten aufgehoben. Die Länge der Elementarteilchen ist fast konstant. Die Ausrichtung der Polypeptidketten wird durch hohe Scherbeanspruchung verbessert. Ferner wurde festgestellt, daß die Rotationsdiffusionskonstante bei hohem Scherdruck nach Zusatz von ATP merklich zunimmt. Der molekulare Mechanismus dieses Effektes wird kurz diskutiert.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Stevens, V. L. u. *E. L. Duggan* (Dept. of Physiol. Chem., Univ. of California Medical School, Berkeley). **Deformation von Desoxyribonukleinsäure. II. Fällung von hitzedeformierter DNA mit tausendstelmolarer Bleiionenlösung.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5703–5706, 1957.)

Deformation der Sekundärstruktur von DNA durch vorsichtiges Erhitzen verändert die charakteristischen physikalisch-chemischen Eigenschaften. Auf 87° erhitzte DNA bildet – im Gegensatz zu nichterhitzter DNA – einen unlöslichen Niederschlag mit Bleiionen. Mit Hilfe von Bleiionen kann zwischen relativ unversehrter, „nativer" DNA und durch Hitze, Säure oder Alkali deformierter DNA unterschieden werden. Daraus ergeben sich neue Möglichkeiten der Reinigung und der Prüfung auf Reinheit von DNA.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Bro, P., S. J. Singer u. *J. M. Sturtevant* (Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn.). **Über die Aggregation von Serumalbumin in sauren Lösungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 389–393, 1958).

Rinderserumalbumin bildet Aggregate in 0,10 m NaCl-HCl-Lösungen unterhalb p_H 3,4. Die Aggregationsreaktion scheint reversibel zu sein. Das Ausmaß der Aggregation bzw. Desaggregation unterliegt unregelmäßigen Schwankungen. Die Aggregation wird durch überschüssige Quecksilberionen gehemmt. Cystein oder Kaliumthioglycolat bewirken bei isoelektrischem p_H keine Desaggregation. Diese erfolgt dagegen, wenn die Lösung des (dimeren) Aggregates eine Ionenaustauschersäule passiert, die adsorbiertes Thioglycolat enthält. In diesen Ergebnissen wird ein Beweis dafür erblickt, daß die Aggregationsreaktion ein SS-SH-Prozeß ist.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Liddle, A. M. u. *D. J. Manners* (Dept. of Chem., Univ. of Edinburgh, England). **α-1:4-Glucosane. Teil VIII: Mehrfachverzweigung in Glykogen und Amylopektin.** (J. Chem. Soc. **1957**, 4708–4711.)

Der Grad der Mehrfachverzweigung in einem Glykogen- oder Amylopektinpräparat läßt sich aus den Kettenlängen der entsprechenden Muskel-Phosphorylase und Amylase-Grenzdextrine berechnen. 15 Glykogenpräparate mit verschiedenem biologischen Ursprung wiesen kleine, aber doch deutliche Differenzen im Grade der Mehrfachverzweigung auf. Bei den Amylopektinen liegt der Verlauf der Werte ähnlich. Folglich lassen sich die ausgeprägten Unterschiede im physikalisch-chemischen Verhalten zwischen Glykogen und Amylopektin nicht auf Unterschiede im Verzweigungsgrad zurückführen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Cowie, J. M. G. u. *C. T. Greenwood* (Dept. of Chem., Univ. Edinburgh, England). **Physikalisch-chemische Untersuchungen an Stärken. Teil VIII: Weitere Beobachtungen über die Fraktionierung von Kartoffelstärke.** (J. Chem. Soc. **1957**, 4640.)

Die zum Erreichen einer wirksamen Trennung und zur Verringerung des Abbaues der Komponenten der Kartoffelstärke notwendigen Fraktionierungsbedingungen wurden an Labor- und handelsüblichen Stärkepräparaten kritisch geprüft. So ist die Amylose aus Handelsstärke wesentlich kleiner (Polymerisationsgrad etwa 2500 Glukosereste) als sie in Laborpräparaten von Stärke auftritt (Polymerisationsgrad etwa 4000), und auch der Einfluß einer Wasserextraktion bei 70° und 98° wirkt sich verschieden aus. Die Gleichheit der Amylosestruktur in den Stärkekörnchen wird diskutiert. Auch die während der Rekristallisation der Fraktionierungsprodukte bei der im Labor gewonnenen Stärke auftretenden „Unterfraktionen" wurden untersucht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chibnall, A. C. u. *P. F. Spahr* (Dept. of Biochem., Univ. of Cambridge, England). **Bestimmung der N-Endgruppen in Proteinen mit Methoxycarbonylchlorid.** (Biochem. J. **68**, 135–141, 1948.)

Die Fluordinitrobenzolmethode von *Sanger* (1945) versagt bei der Identifizierung von N-terminalen Resten in Proteinen wie Tropomyosin und Ovalbumin. Deshalb wurde ein anderes Kondensationsmittel, Methoxycarbonylchlorid, für diesen Zweck verwendet, das wegen seines geringeren Molekulargewichtes weniger empfindlich gegen sterische Faktoren erschien. Die Methode erwies sich bei der Anwendung auf Insulin, β-Lactoglobulin, Kaninchentropomyosin und Ovalbumin jedoch nicht der *Sanger*schen überlegen. Möglicherweise beruht deshalb das Versagen bei der Reaktion mit manchen oder sämtlichen N-Endgruppen in einem Protein nicht auf sterischen Ursachen, sondern ist durch die Ladungsverteilung in der Umgebung der betrachteten Aminogruppen bedingt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chibnall, A. C. u. *H. W. Rees* (Dept. of Biochem. Univ. of Cambridge, England). **Untersuchung der Amid- und C-Endgruppen in Proteinen. 1. Charak-**

terisierung der C-Endgruppe. (Biochem. J. **68**, 105 bis 111, 1958.)

Nach vorausgehender Veresterung lassen sich die Carboxylgruppen der C-Endgruppen in Proteinen mit Lithiumborhydrid reduzieren und bei anschließender Hydrolyse findet man die modifizierten Reste im Hydrolysat als Aminoalkohole oder Oxyaminosäuren vor. Die Eignung der Methode zur Bestimmung der C-Endgruppen in Proteinen wurde untersucht und in Übereinstimmung mit *Crawhall* und *Elliott* (Biochem. J. **61**, 264, 1955) fand man, daß hier durch die gleichzeitig eintretende Spaltung von etwa 1 bis 2% der Gesamtmenge an Peptidbindungen keine eindeutigen Verhältnisse vorliegen. Jedoch ist bei kleinen Proteinen, wie dem Insulin (M.G. = 5732) die Störung nur gering und hier die analytische Bestimmung der C-Endgruppen auf diese Weise möglich. Dagegen läßt sich dieser Weg nicht bei höhermolekularen Proteinen, wie dem β-Lactoglobulin, beschreiten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chibnall, A. C., J. L. Mangan u. *M. W. Rees* (Dept. of Biochem., Univ. of Cambridge, England). **Untersuchung der Amid- und C-Endgruppen in Proteinen. 2. Ammoniak- und Amidstickstoff verschiedener nativer Proteinpräparate.** (Biochem. J., 111–114, 1958).

Es wurde untersucht, inwieweit der Gehalt an freiem Ammoniak in nativen Proteinpräparaten als Faktor bei der Bestimmung des Amidstickstoffs zu berücksichtigen ist. Eine Probe von Rinderinsulin, die durch Gegenstromverteilung gewonnen worden war, enthält wie theoretisch zu erwarten, sechs Gruppen mit Amidstickstoff pro Mol (5732 g). Sämtliche übrigen untersuchten Proben zeigten niedrigere Werte, was auf einen Verlust während der Gewinnung aus der Pankreas schließen läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chibnall, A. C., J. L. Mangan u. *M. W. Rees* (Dept. of Biochem., Univ. of Cambridge, England). **Untersuchung der Amid- und C-Endgruppen in Proteinen. 3. Veresterung von Proteinen.** (Biochem. J. **68**, 114–118, 1958.)

Die einzelnen Möglichkeiten zur Veresterung von Proteinen wurden untersucht. Man fand dabei, daß die vollständige Veresterung eines Proteins mit Diazomethan selbst bei p_H-Werten unterhalb 5 möglich ist. Sie läßt sich auch mit 0,1-n HCl in Methanollösung innerhalb 24 Stunden erreichen, doch ist dabei der Verlust an Amidstickstoff ziemlich beträchtlich. An Hand von Daten wird der relative Umfang der Veresterung der Asparagyl-, Asparaginyl- und Glutamylreste in Insuline und β-Lactoglobulin gezeigt. Der nach der Methode von *van Slyke* gemessene Aminostickstoffwert steigt bei der Veresterung der Proteine mit methanolischer 0,1-n HCl an. In alkalischem Medium erfährt der Effekt eine Umkehrung, was auf eine N-O-Acylverschiebung in Serin- und Threoninresten zurückgeht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rees, M. W. (Dept. of Biochem., Univ. of Cambridge, England). **Untersuchung der Amid- und C-Endgruppen in Proteinen. 4. Trennung und quantitative Bestimmung der β-Amino-Alkohole.** (Biochem. J. **68**, 118–122, 1958.)

Die quantitative Trennung von β-Aminoalkoholen durch Verteilungschromatographie an gepuffertem Kieselgel mit Äthanol/Chloroform-Gemischen als Elutionsmitteln wird beschrieben. Es lassen sich auf diesem Wege 96 bis 100% der Substanz zurückgewinnen. Im Rahmen der Untersuchung wurde eine quantitative Bestimmungsmethode für β-Aminoalkohole auf der Grundlage des bei der Perjodatoxydation entstehenden Formaldehyds entwickelt. Diese wurde zur Trennung und Identifizierung der in den Hydrolysaten von veresterten und reduzierten Proteinen auftretenden β-Aminoalkohole verwendet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chibnall, A. C., C. Hasselbach, J. L. Mangan u. *M. W. Rees* (Dept. of Biochem., Univ. of Cambridge, England). **Untersuchung der Amid- und C-Endgruppen in Proteinen. 5. Bestimmung der Asparagin- und Glutaminreste.** (Biochem. J. **68**, 122–128, 1958.)

Eine Methode zur Bestimmung der Gesamtzahl der Asparagin- und Glutaminreste in Proteinen wurde entwickelt. Sie geht von den Veränderungen aus, die Asparagyl-, Glutamyl-, C-terminale Asparaginyl- und C-terminale Glutaminylreste bei der Veresterung und anschließender Reduktion mit Lithiumborhydrid erfahren. Nach der Hydrolyse liegen die beiden letzten Reste als γ-Oxy-β-Aminobuttersäure, bzw. δ-Oxy-γ-Aminovaleriansäure vor. Asparaginyl- und Glutaminylreste in den Peptidketten werden dabei nicht angegriffen und lassen sich als Asparagin-, bzw. Glutaminsäure bestimmen. Nur in sehr geringem Umfange tritt Störung durch reduktive Spaltung von Peptidbindungen ein und fällt deshalb nicht ins Gewicht. Über die Zahl der Asparaginyl-, Glutaminyl-, Asparagyl- und Glutamylreste in Rinderinsulin, sowie β-, β_1-Lactoglobulin und Lysozym werden Analysenwerte angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Miyazaki, M. (Chem. Inst., Fac. of Sci., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, Japan). **Weitere Untersuchungen über den Abbau der Hefe-Ribonukleinsäure durch Lanthanhydroxyd.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 912–196, 1957.)

Bei einer erneuten Untersuchung des Abbaues der Hefe-Ribonukleinsäure durch Lanthanhydroxyd zeigte sich ein Reaktionsverlauf über die Stufe der Mononukleotide zu den Nukleosiden und anorganischen Phosphaten. Als Zwischenkörper traten 2′- und 3′-Purin-Nukleotide auf, von denen die ersteren in wesentlich geringerer Menge entstanden. Insgesamt gesehen wurden Pyrimidin- schneller frei als Purin-Nukleotide. Besonders charakteristisch war das Auftreten von freiem Uridin. Dieses wurde zu Beginn, wie auch in der Endphase der Reaktion bevorzugt in Freiheit gesetzt. Die gegenüber Lanthanhydroxyd resistente Fraktion war dialysierbar, konnte nicht mit Uranylazetat in wäßriger Lösung von Trichloressigsäure gefällt werden und zeigte ähnliche R_f-Werte wie Guanylsäure.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rands, D. G. (State Univ. of Iowa, USA). **Lichtstreuung in Proteinlösungen.** (Diss. Abstr. **17**, 2851, 1957; Publ. Nr. 23777, Dissertation 1957 [78 S.].)

An wäßrigen Lösungen von Rinderserumalbumin, β-Lactoglobulin, Lysozym und Ribonuklease wurden Lichtstreuungsmessungen in Abhängigkeit von Proteinladung und Ionenstärke durchgeführt. Der 2. Virialkoeffizient der Lösungen steigt mit zunehmender Ionenstärke und ergibt bei Lichtstreuungs- und osmotischen Messungen den gleichen Wert. Die durch die Streulichtmessungen ge-

fundenen Partikelgewichte liegen höher als die Literaturwerte, was sich vielleicht durch das Vorliegen geringer Mengen an aggregierter Substanz deuten läßt. Da höhere Meßwerte für den 2. Virialkoeffizienten von Ribonuklease gefunden wurden, als der theoretischen Voraussage entspricht, sich aber der gleiche Gang der Abhängigkeit von Ladung und Ionenstärke zeigt, wird versucht, die Theorie auf diesen Fall zu erweitern. Dies geschieht innerhalb der Proteinmolekel.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kanagy, J. R. u. *J. M. Cassel* (National Bureau of Standards, Washington, D.C.). **Benetzungswärmen von modifiziertem Kollagen und anderen Materialien.** (J. Amer. Leath. Chem. Ass. **52**, 248–259, 1957.)

Die integralen Benetzungswärmen von deaminiertem, methyliertem und azetyliertem Kollagen, von anderen Proteinen (u. a. Wolle, Seide) von Kohlenhydraten wie Stärke, Viskose- u. d Azetatseide, von synthetischen Fasern (u. a. Vicara, Nylon, Acrilan, Orlon) und von synthetischen Plasten (u. a. Polyäthylen, Polystyrol, PVC) werden bestimmt und miteinander verglichen. Hierbei wird festgestellt, daß der Betrag der Benetzungswärme mit dem prozentualen Anstieg der hydrophilen Gruppen zunimmt und außerdem vom physikalischen Zustand des untersuchten Stoffes abhängig ist.

Das bei modifiziertem Kollagen mit der Benetzungswärme konform gehende Verhalten der Wasseradsorption wird von den Verff. als nützlich für die Bewertung von wasserdichten Überzügen empfohlen.

H. v. Portatius (München)

Tomlin, S. G. u. *K. J. Turner* (Physics Department, The University of Adelaide, South Austria). **Elektrophoretische Untersuchungen an Sehnenkollagenlösungen.** (Biochim. Biophys. Acta **26**, 170 bis 182, 1957.)

Das elektrophoretische Verhalten von Sehnenkollagenlösungen in Azetatpuffern bei py 3,2 wird untersucht. Mit wachsender Ionenstärke des Azetatpuffers (0,3 μ) fällt die spezifische Viskosität der untersuchten Sehnenkollagenlösungen stark ab. Zugleich tritt im Elektropherogramm eine Hauptkomponente auf. Aufnahmen im Elektronenmikroskop lassen dabei eine Veränderung der Struktur erkennen, die bis zu Ionenstärken von 0,3 μ reversibel rückgängig gemacht werden können. Der Durchschnittswert der elektrophoretischen Beweglichkeit der Hauptkomponente von $3{,}18 \cdot 10^{-5}$ cm³/V/sec und ein Vergleich mit den Moleküldimensionen des Ichtyocols ergeben eine elektrische Ladung von 102.

Untersuchungen an bei 80° denaturiertem Sehnenkollagen führen zu einer „leichten" (*L*) und einer „schweren" Fraktion (*H*). Es wird angenommen, daß durch *H* Aggregation von *L* entsteht.

H. v. Portatius (München)

Bagdy, D. u. *I. Banga* (Forschungsinst. f. Pharm. Ind., Budapest, Ungarn). **Über Adsorption von Elastase an synthetischem Natriumaluminiumsilikat.** (Experientia **14**, 64, 1958.)

Durch Adsorption von Elastase an synthetischem Zeolith gelang die Isolierung des Enzyms mit besserer Ausbeute und in größerer Reinheit als nach den bisher bekannten Methoden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Beers, R. F. (Robert W. Johnson Lab. of the Bowles Res. Found., Children's Hospital School, Inc., Baltimore II) und *R. S. Steiner* (Naval Med. Res. Inst., Natl., Mad. Center, Bethesda 14, Md., USA). **Spektralphotometrische, Lichtstreuungs- und titrimetrische Untersuchungen von Polyadenyl- und Polyuridylsäure.** (Nature **181**, 30–32, 1958.)

Zwei verschiedene Präparate von Polyadenylsäure mit den Partikelgewichten 1,5 und $5{,}7 \cdot 10^5$, sowie zwei verschiedene Präparate von Polyuridylsäure (M.G. = $5{,}3 \cdot 10^5$ und $2{,}1 \cdot 10^6$) wurden bei Untersuchungen zur Aufklärung der Wechselwirkung zwischen den beiden Polymerenarten verwendet. Nach dem zeitlichen Verlauf der UV-Absorption nimmt die optische Dichte der Lösungen für 259 mμ bei $p_H = 7{,}0$ linear mit der Uridylsäurekonzentration ab, um bei einem Molverhältnis von 2:1 zwischen Adenyl- und Uridylsäure ein Minimum zu erreichen und dann wieder linear anzusteigen. Die Lichtstreuungsmessungen zeigen, daß der Komplex aus den Präparaten sehr rasch seinen Partikelgewichtsendwert erreicht, doch scheint dann noch eine langsame Konfigurationsumlagerung weiterzulaufen. Man führt dies auf eine Zunahme des Trägheitsradius zurück, die durch den Übergang von der ursprünglich nur unvollkommenen Struktur der Kombination aus beiden Polymeren in eine regelmäßigere zwei- oder dreisträngige Konfiguration bedingt ist. Nach den Ergebnissen der Titration, wie auch der spektralphotometrischen Untersuchung ist auf eine Beteiligung der Adenin-Aminogruppe an der Bindung zum Uridin zu schließen. Während die Bindung eines Wasserstoffions der Pyrimidinbase des Uridins zu einer Dissoziation des Komplexes führt. Letzteres wird durch die Lichtstreuungswerte direkt bestätigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Elliott, A., W. E. Hanby u. *B. R. Malcolm* (Courtaulds, Ltd., Res. Lab., Lower Cookham Road, Maidenhead, England.) **Optische Drehung und Infrarotspektren einiger Polypeptid- und Proteinfilme.** (Nature **180**, 1340–1341, 1957.)

Die Ermittlung der Dispersion der optischen Drehung von Polypeptiden wurde zur Prüfung der Helixkonfiguration in dünnen Filmen durchgeführt. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen mit Poly-1-Alanin, Poly-1-Glutaminsäure und Lysozym ist zu schließen, daß die UR-Carbonylbande bei 1660 cm^{-1} nicht für die α-Helix oder Collagenstruktur charakteristisch ist, sondern auch bei ungeordneten Zuständen der Polypeptidketten auftritt. Im Falle einiger globulärer Proteine liegt wahrscheinlich auch in festen Filmen eine gewisse Ordnung vor, aber diese ist im Falle des Lysozyms bestimmt nicht stark genug, um die feststellbare anomale Dispersion der optischen Drehung zu erklären. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu denen von *Cohen* und *Szent-Gyorgi* an Muskelproteinen, wonach in wäßrigen Lösungen die α-Helixkonfiguration vorherrschen soll.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Blei, I. (Rutger's Univ., USA). **Einige Gesichtspunkte über die Wechselwirkung zwischen Triphenylmethanfarbstoffen und Proteinen.** (Diss. Abstr. **17**, 2789, 1957; Publ. Nr. 22504, Dissertation 1957, 120 S.)

Erstmals wurde die Bindung kationischer Farbstoffe durch Proteine in Lösung untersucht. Dabei fand man, daß von den verwendeten Farbstoffgruppen lediglich die Triphenylmethanfarbstoffe

von Rinderserumalbumin gebunden werden, während dieses Protein wiederum als einziges unter sechs untersuchten mit diesen Farbstoffen reagierte. Nach dem Verlauf der Adsorptionsisotherme für die Wechselwirkung zwischen Kristallviolett und nativem Rinderserumalbumin bei $p_H = 7$ und 23°, sowie den Ergebnissen der Prüfung ihrer Temperaturabhängigkeit, des Einflusses von p_H-Wert und konkurrierenden Kationen ist zu schließen, daß die Wechselwirkung über die Carboxylatgruppen des Proteins erfolgt. Durch die Aggregation von Kristallviolett in wäßriger Lösung, die man bisher als Hindernis für die Verwendung dieses Farbstoffes für Bindungsuntersuchungen betrachtete, konnten eine Reihe schwacher Konfigurationsänderungen in verschiedenen Proteinen aufgeklärt werden. So fand man, daß Kristallviolett im Gegensatz zu den anionischen Azofarbstoffen durch denaturierte Proteine bei physiologischen p_H-Werten gebunden wird. Also lassen sich auf diesem Wege native und denaturierte Proteine analytisch unterscheiden. Gleichzeitig gelingt mit Hilfe dieses Farbstoffes selbst die Unterscheidung von auf verschiedene Arten denaturierten Proteinen. Weiter wurde der Einfluß vom nativem und denaturiertem Serumalbumin auf die Kinetik der Carbinolbindung des Kristallvioletts geprüft. In beiden Fällen wird die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kramer, E. u. *H.-G. Wittmann* (Max-Planck-Inst. f. Biologie, Abt. *Melchers*, Tübingen). **Elektrophoretische Untersuchungen der A-Proteine dreier Tabakmosaikvirus-Stämme.** (Z. Naturforschg. **13 b**, 30–33, 1958.)

Die Beziehungen zwischen der elektrophoretischen Beweglichkeit der an Ribonukleinsäure (= RNS) freien Proteine von drei Stämmen des Tabakmosaikvirus (TMV)= und dem p_H-Wert wurden untersucht. Diese Proteine waren durch alkalischen Abbau des nativen Virus gewonnen. Für die Versuche wurde die sorgfältig gereinigte A-Proteinfraktion (Sedimentationskonstante 4,6 S, M.G. ~ 90000) verwendet, die im p_H-Bereich zwischen 2,5 und 6,0 erneut zu Stäbchenformen aggregiert. Ihre elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit war hier die gleiche wie beim nativen Virus, doch differierte sie oberhalb $p_H = 6{,}0$ und unterhalb $p_H = 2{,}5$ stark davon, Zur Erklärung dieser Resultate nimmt man an, daß die elektrophoretische Beweglichkeit nur durch diejenigen sauren und basischen Gruppen bestimmt sei, die auf oder in der Nähe der Oberfläche des wandernden Teilchens liegen. Da in solchem Falle die RNS nicht die Wanderungsgeschwindigkeit der nativen Viruspartikel beeinflussen könnte, wäre die identische Beweglichkeit zwischen den RNS-freien A-Proteinen und dem intakten Virus verständlich. Die Unterschiede an den Grenzen des p_H-Bereiches zwischen 2,5 und 6,0 lassen sich durch eine nichthomogene Verteilung insbesondere der basischen Gruppen, deuten. Nach dieser Voraussetzung müßten die basischen Gruppen hauptsächlich innerhalb und nicht in der Nähe der Oberfläche der Stäbchen liegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Anderson, N. G. (Biol. Div., Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn., USA). **Schnellsedimentation von Proteinen durch Stärke.** (Nature **181**, 45 bis 46, 1958.)

Die bei der Zonenelektrophorese häufig verwendete Stärke im dichtgepackten Zustande läßt sich vorteilhaft auch als Trägermedium in der Ultrazentrifuge verwenden. In diesem Falle wird eine Stabilisierung der Grenzen, leichtere Isolierung der einzelnen Fraktionen, sowie eine Vergrößerung der Sedimentationsgeschwindigkeit gegenüber der Sedimentation in freier Lösung erreicht. Dieses Verfahren wurde an mit Bromphenolblau angefärbtem Serumalbumin, sowie an Hämoglobin in Konzentrationen von 1–5% geprüft. Es wird in Einzelheiten beschrieben, außerdem werden die molekularen Grundlagen der beobachteten Effekte diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Cox, R. A. u. *A. R. Peacocke* (Chem. Dept., Univ., Birmingham 15, England). **Elektrometrische Titration der Natriumsalze der Desoxyribonukleinsäuren. Teil V.: Temperatureinfluß.** (J. Chem. Soc. **1957**, 4424–4730.)

Die Dissoziationskurven von Natriumdesoxyribonukleinsäure aus Heringssperm wurde in 0,05-m NaCl-Lösung bei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung einer kontinuierlichen Titrationsmethode verfolgt. Die reversiblen Dissoziationskurven von vorher durch Säureeinwirkung vollständig denaturiertem Natriumnukleat variierten mit der Temperatur, und Näherungswerte wurden für die scheinbare Dissoziationswärme für die verschiedenen titrierbaren Gruppen berechnet. Der durch Vergleich der Neigungen der Kurven von Hin- und Rücktitration auszudrückende Grad der Säuredenaturierung des Na-Nukleats ist temperaturabhängig, und es ließ sich nachweisen, daß bei 0,4° das Salz durch die Titration mit Säure bis zum p_H-Wert 2,6 nur partiell denaturiert wird. Die reversible Dissoziationskurve wurde für die undenaturierte Doppelhelixstruktur bei 0,4° theoretisch berechnet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Butler, J. A. V., D. J. R. Laurence, A. B. Robins u. *K. V. Shooter* (Chester Beatty Res. Inst., London S.W. 3, England). **Molekulargewichte und physikalische Eigenschaften von Desoxyribonukleinsäure.** (Nature **180**, 1340, 1957.)

Lichtstreuungs-, Viskositäts- und Sedimentationsuntersuchungen wurden an einer Reihe von Lösungen von Desoxyribonukleinsäurepräparaten (= DNS) durchgeführt, die aus Kälberthymus auf verschiedenen Wegen gewonnen waren. Dabei ergab sich, daß die aus den Viskositätszahlen und Sedimentationskoeffizienten berechneten Molekulargewichte vom optischen Reinheitsgrad der Lösungen kaum beeinflußt werden, dagegen die aus Lichtstreuungswerten gewonnenen eine ziemliche Abhängigkeit davon zeigen. Bei optisch klaren Lösungen wurde allerdings stets ein Partikelgewicht durch Lichtstreuung ermittelt, das nur ein Drittel des Wertes des auf den beiden anderen Wegen ermittelten ausmachte. Als mögliche Ursache für diese Diskrepanz werden angeführt: 1. das Versagen der Lichtstreuungstheorie bei der Anwendung auf sehr lange Stäbchen; 2. der Einfluß der Heterogenität, die die Viskositätszahl wahrscheinlich zugunsten der größeren Teilchen beeinflußt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rosoff, M., G. Di. Mayorca u. *A. Bendich* (Labs. of the Sloan-Kettering Div., Cornell Univ. Med. Coll., New York 21, N.Y., USA). **Anionenaustauschchromatographie und Teilchengröße der Desoxyribonukleinsäure.** (Nature **180**, 1355–1356, 1957.)

Am Beispiele von zwei auf verschiedenen Wegen isolierten Desoxyribonukleinsäurepräparaten aus

weißen Blutkörperchen wird durch Vergleich der Ergebnisse von Lichtstreuungs-, Viskositäts- und Bestimmungen der Sedimentationskonstanten gezeigt, inwieweit Molekelgröße und -gestalt die Fraktionierung von DNS durch Anionenaustauscherchromatographie beeinflussen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Braun, W., J. W. Borrous u. *J. H. Phillips* jr. (Inst. of Microbiol., Rutgers: The State Univ., New Brunswick, N.J., USA). **Eine durch Phenolextraktion gewonnene Desoxyribonukleinsäure aus Bakterien.** (Nature **180**, 1356–1357, 1957.)

Die Isolierung eines ungewöhlich stabilen Nukleoproteins aus Bakterien durch Extraktion mit Phenol wird in Einzelheiten beschrieben. Die polymere Form des so gewonnenen Präparates erzeugte Antikörper in solcher Weise, wie sie für Desoxyribonukleinsäure spezifisch ist, weiter zeigten auch die Spaltprodukte eine Reihe ausgeprägter biologischer Effekte, die ebenso wie die analytischen Teste auf seine DNS-Natur hinweisen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bryce, W. A. J., J. M. G. Cowie u. *C. T. Greenwood* (Dept. of Chem., Univ. Edinburgh, England). **Das Verhalten der Bestandteile von Kartoffelstärke bei der Sedimentation in wäßrigem Alkali.** (J. Polymer Sci. **25**, 251–253, 1957.)

Amylose und Amylopektin wurden aus Kartoffelstärke isoliert und unter Sauerstoffausschluß fraktioniert; die Amylose dann als Thymolkomplex gefällt und im Filtrat das Amylopektin gewonnen. Bei den Untersuchungen in der Ultrazentrifuge bei 15000–60000 U/min war die Sedimentationsgeschwindigkeitskonstante für beide Bestandteile ebenso wie für die mit Säure abgebauten Amylose- und Amylopektinkomponenten von der Konzentration abhängig. Ein solches Verhalten konnte für ein linear gebautes Molekül wie Amylose erwartet werden; stark verzweigte Kolloide, wie das Amylopektin, dürfen deshalb nicht als Kugeln aufgefaßt werden, sondern müssen eine längliche Form besitzen. Beim Glykogen dagegen änderte sich die Sedimentationskonstante nicht mit der Konzentration. Gegenwärtig bestimmen die Autoren die Diffusionskonstanten der Kolloide, um daraus weitere Schlüsse bezüglich Form und Molekulargewicht zu ziehen.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Terminiello, L., M. Bier u. *F. F. Nord* (Dept. of Organic Chem. and Enzymology, Fordham Univ., New York, N. Y., USA). **Der Mechanismus der Enzymwirkung. 64. Succinyltrypsin und die Reversibilität seiner Denaturierung.** (Arch. Biochem. Biophys. **73**, 171–179, 1958.)

Die Reversibilität der Wärmedenaturierung läßt sich grundsätzlich durch Acylierung verändern. Bei $p_H = 5$ lassen sich natives Enzym und seine sämtlichen durch Behandlung mit Dicarboxylsäureanhydriden erhältlichen Derivate etwa 20 min lang bei 100° aufbewahren, wobei man nach Abkühlung noch eine beträchtliche Regenerierung der Aktivität beobachtet, während dagegen sämtliche Derivate von Monocarboxylsäuren schon nach 2-minütigem Kochen irreversibel inaktiviert sind. Das native Enzym wird im p_H-Bereich zwischen 2,2 und 5 durch Erhitzung nicht zerstört, während das Intervall für Succinyltrypsin zwischen den p_H-Werten 5 und 8 liegt. Im Falle des Acetyltrypsins läßt sich die Aktivität nur partiell zurückgewinnen und auch nur innerhalb enger Grenzen in der Gegend von $p_H = 6$. Von den untersuchten Trypsinformen erwies sich das Bernsteinsäurederivat als am stabilsten, zumal es bei Selbstverzehr keine Aktivierungseinbuße erleidet. Diese Ergebnisse werden zur Deutung einiger Begleiterscheinungen der Proteindenaturierung herangezogen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wilkins, M. H. F. (Med. Res. Council, Biophys. Res. Unit., King's College., London, England). **Physikalische Untersuchung der Molekelstruktur von Desoxyribonukleinsäure und Nukleoprotein.** (Cold Spring Harbor Sympos. quantitat. Biol. **21**, 75–88, 1956, herausgegeben: 1957.)

Im Rahmen eines Sammelreferates werden die physikalischen und chemischen Grundlagen des *Watson-Crick*-Modelles für die Struktur von Desoxyribonukleinsäure (DNS) und seine Erweiterungen diskutiert und die zur Strukturaufklärung eingesetzten Methoden behandelt. Zur experimentellen Sicherung des Strukturbildes und Ermöglichung seiner Verfeinerung wurden seitens des vom Verfasser geleiteten Forschungsteams das Li-, Na- und Rb.-Salz von DNS durch röntgenographische Analyse charakterisiert und die erhaltenen Diagramme hinsichtlich der Übereinstimmung mit den theoretischen aus dem Strukturmodell berechneten Intensitäten verglichen. Demnach darf heute als sicher gelten, daß in den kristallisierten Bezirken der DNS die Doppelhelix vorliegt, doch geben die Röntgendiagramme keinen Hinweis auf die amorphen Bezirke in der DNS-Faser, die existieren müssen, weil sonst nach den Ergebnissen bei Kombination mit Messungen von Dichte und Wassergehalt 2,5 Polynukleotidketten pro Molekel DNS zu erwarten wären. Einen weiteren Mangel der röntgenographischen Analyse bildet die Tatsache, daß ihre Aussagen über die Regelmäßigkeit der Struktur höchstens 20 Windungen der Helix einschließen und keine Aufklärung über evtl. außerhalb dieses Bereiches auftretende Verzweigungen oder Brüche zulassen. Die gegenwärtigen Modellvorstellungen über die Struktur von DNS geben noch wenig Hinweise auf die mögliche Funktion dieser Nukleinsäure als Matrize für den Aufbau der Polypeptidketten der Proteine. Deshalb wurden Untersuchungen an einfachen Nukleoproteinen durchgeführt in der Hoffnung, auf diesem Wege Aufklärung über den funktionellen Zusammenhang zwischen Nukleinsäuren und Proteinen zu gewinnen. Der Vergleich der Röntgendiagramme von natürlich auftretenden Nukleoprotaminen und Nukleohistonen aus verschiedenen Quellen mit denen von Kopräzipitat aus DNS und Protamin bzw. Polylysin, führte zu Modellvorstellungen über die strukturellen Möglichkeiten für die Kombinationen zwischen DNS und Proteinen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Luijpen, A. F. M. G. (Fisheries Dept., Central Inst. for Nutrition Res. TNO., Ijmuiden, Niederlande). **Denaturierung von Fischproteinen.** (Nature **180**, 1422–1423, 1957.)

In frischgefrorenem Kabeljau erfolgt die Denaturierung der Proteine rascher (was sich in einer stärkeren Abnahme des Stickstoffanteiles der löslichen Komponenten ausdrückt), als wenn der Verderb vor Abkühlung bereits eingesetzt hatte. Dies bedeutet, daß durch Bakterien und Enzyme hier die Proteine in einer Weise zersetzt werden, daß sie dann weniger zur Denaturierung neigen.

Demnach scheint in diesem Falle die Proteindenaturierung eine Funktion der Zähigkeit der Präparate zu sein, was sie grundsätzlich von der Wärmedenaturierung unterscheidet. Sie wird gewöhnlich als Folge der Wirkung konzentrierter Salzlösungen betrachtet, die aus der Flüssigkeit in und um die Zellen beim Ausfrieren des reinen Wassers entstehen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Flory, P. J., O. K. Spurr jr., u. *D. K. Carpenter* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Grenzviskositäten von Zellulose-Derivaten.** (J. Polymer Sci. **27**, 231–240, 1958.)

Die Grenzviskositäten von Zelluloseacetaten der Substitutionsgrade 2,86 und 3,00, sowie von Zellulosetrinitrat wurden als Funktionen von Temperatur, Lösungsmittel und Partikelgewicht untersucht. Dabei fand man große negative Temperaturkoeffizienten (ca. —0,6% pro Grad) für $[\eta]$ als Charakteristikum für Zelluloseketten. Die beobachtete Abnahme von $[\eta]$ mit der Temperatur ist durch Zunahme der Kettenflexibilität bedingt, die sich in Abnahme des charakteristischen Verhältnisses von $\overline{(r^2)^{3/2}}/M$ auswirkt. Es wird gezeigt, daß die großen Variationen in $[\eta]$ in Abhängigkeit vom Lösungsmittel Folge abgewandelter Kettenflexibilitäten sind, die in irgendeiner Weise durch spezifische Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel ausgelöst werden. Dieses Verhalten steht in deutlichem Widerspruch zu dem anderer Polymerer, bei denen $\overline{(r^2)^{3/2}}/M$ unabhängig vom Lösungsmittel ist und bei denen Lösungsmitteleinflüsse auf $[\eta]$ stets ausschließlich durch auf die Wirkung des Lösungsmittels zurückgehende Veränderungen der Teilchenausdehnung verursacht werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Murakami, H. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Osaka Univ., Osaka, Japan). **Rotationsdispersion von Protein und DNS.** (J. Chem. phys. **27**, 1231 bis 1237, 1957.)

Auf der Grundlage der Theorie von *Kirkwood* wird eine allgemeine Formel der Rotationsdispersion entwickelt und dann auf die Rotationsdispersion von Proteinen angewandt. Bei vernünftigen Voraussetzungen läßt sich das Verhalten der kritischen Wellenlänge λ_c, die wahrscheinlich ein Maß für die Denaturierung bildet, gut erklären. Die Rotationsdispersion von Desoxyribonukleinsäure (= DNS) bildet ebenfalls einen empfindlichen Indikator für die strukturellen Eigenschaften dieser Molekel. In diesem Falle wird dem Einelektroneneffekt nach *Condon* besondere Aufmerksamkeit gewidmet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Naismith, W. E. F. (Imperial Chem. Inds., Ltd., Fibres Div., „Ardil" Fibre Factory, Dumfries, England). **Die Verzweigung von Conarachin II mit Metallsalzen.** (Arch. Biochem. Biophys. **73**, 255 bis 261, 1958.)

Molekeln von Conarachin II wurden bei $p_H = 5{,}3$ und Ionenstärke 0,5 durch Al^{3+}, Fe^{3+} und Cr^{3+} miteinander vernetzt, jedoch war dieser Effekt nicht mit zwei- oder vierwertigen Ionen zu beobachten. Mit Al^{3+} und Fe^{3+} trat die Reaktion ziemlich rasch ein, und die Proteinkomplexe wurden schon durch Phosphationen gespalten, was den Eintritt einer Salzbrücke zwischen Metall und Proteinketten beweist. Das Ausmaß der Vernetzung stieg an mit größerem Metallanteil gegenüber dem Protein und nahm mit steigendem p_H-Wert ab. Mit Cr^{3+} trat langsamere Komplexbildung ein, doch war das Aggregationsprodukt dann stabil gegen Phosphat, was für die Beteiligung koordinativer Bindungen am Komplex spricht. Frische Cr^{3+}-Lösungen waren nicht wirksamer als alte. Ein anionischer Chromkomplex lieferte ähnliche Ergebnisse wie Chromsulfat, jedoch mit deutlicherer Vernetzung. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Fernandez-Moran, H. u. *G. Schramm* (Ultrastructure Dept., Instituto Venezolano de Neurologia e Investigaciones Cerebrales (IVNIC), Caracas, Venezuela und Max-Planck-Inst. f. Virusforschg., Tübingen). **Die Struktur des Tabakmosaikvirus, wie sie sich in ultradünnen Schnitten unter dem Elektronenmikroskop zeigt.** (Z. Naturforschg. **13b**, 68–71, 1958.)

Durch die Behandlung orientierter Präparate von Tabakmosaikvirus (TMV) mit Uranylacetat, Lanthanacetat, Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure sowie Ammoniumvanadat ließ sich bei der elektromikroskopischen Untersuchung von Dünnschnitten der im Innern des Virusstäbchens liegende Hohlkanal mit einem Durchmesser von 30–40 Å sichtbar machen. Die beiden ersten Reagenzien werden dabei hauptsächlich an der Stelle eingelagert, wo sich nach dem Ergebnis der Röntgenuntersuchung die Ribonukleinsäure befindet, d. h. etwa 40 Å von der zentralen Achse entfernt. Die anderen Reagenzien färben vorwiegend den Eiweißanteil an, der Andeutungen einer Feinstruktur mit einer Identitätsperiode von 25–30 Å zeigt. Im wesentlichen bestätigen die elektronenmikroskopischen Bilder das sich aus den Röntgendaten ergebende Strukturmodell.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Siegel, A. (Botany Dept., Univ. of California, Los Angeles, Cal., USA). **UV-Bestrahlung von trockenem Tabakmosaikvirus.** (Nature **180**, 1430 bis 1431, 1957.)

Eingetrocknete Präparate von Tabakmosaikvirus (= TMV) wurden UV-bestrahlt, um zu prüfen, ob der in wäßrigem Medium beobachtbare Schutz des U1-Stammes gegen Beschädigung (im Gegensatz zu den Verhältnissen bei U2) durch UV-Licht auch in trockenem Zustande festzustellen ist. Während sich der Stamm U2 im feuchten wie im trockenen Zustande gleich verhält, ist dies bei U1 nicht der Fall: die Art des Schutzes gegen Zerstörung der Aktivität bei der dort vorliegenden Kombination zwischen Nukleinsäure und Protein ist nur in feuchtem Zustande wirksam und geht beim Trocknen verloren. Der Unterschied im Verhalten zwischen beiden Stämmen scheint möglicherweise durch verschiedenen Hydratationszustand bedingt zu sein. Im Gegensatz zu den daraus folgenden Erwartungen erwies sich aber die Dichte von U1 größer als die von U2.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Flynn, J. H. (Paper Section, National Bureau of Standards, Washington 25, D. C., USA). **Eine Gleichung zur Berechnung der Anzahl der Kettenspaltungen beim photochemischen Abbau fester Polymerer.** (J. Polymer Sci. **27**, 83–86, 1958.)

Eine Gleichung zur Berechnung der auf ein Kettenglied entfallenden Brüche aus der Änderung des Gewichtsdurchschnittswertes des Molekulargewichtes für den Fall des photochemischen Ab-

baues einer polymeren Substanz mit einer zu Beginn der Reaktion willkürlichen Partikelgewichtsverteilung wurde entwickelt. Aus über den Abbau von Zellulose bei Licht der Wellenlänge 235,7 Å angestellten Berechnungen wird entnommen, daß die Bildung der Aldehydgruppen und das Freiwerden von Wasserstoff durch Reaktionen ausgelöst werden, die keine Kettenspaltungen einschließen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Scherer, P. C., M. C. Hawkins u. *D. W. Levi* (Virginia Polytechnic Inst., Blacksburg, Va., USA). **Molekulargewicht von Äthylzellulose durch dielektrische Dispersion der Lösungen in Dioxan.** (J. Polymer Sci. **27**, 129–134, 1958.)

Die dielektrische Dispersion verdünnter Lösungen von Äthylzellulose in Dioxan wurde unter Benutzung einer „differentiellen" Brückenmethode im Bereich von 200 Hz bis 300 KHz untersucht. Die Frequenz, bei der die Dispersion 0,50 betrug, wurde als „kritische" Frequenz (V_c) bezeichnet. Diese steht mit der Grenzviskosität ($[\eta]$) der Proben als log 100 ($[\eta] = 2{,}97 - 0{,}59 \log (V_c)$ in Beziehung. Da die Bestimmung der kritischen Frequenz sehr schnell möglich ist, genügt diese Methode offensichtlich für Partikelgewichtsbestimmungen in den untersuchten Systemen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Liang, C. Y. u. *S. Krimm* (The Harrison M. Randall Lab. of Physics, Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich. USA). **Ultrarotspektren von Hochpolymeren. VI. Polystyrol.** (J. Polymer Sci. **27**, 241–254, 1958.)

Das UR-Spektrum von Polystyrol wurde im Bereiche von 70 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1} aufgenommen. Dieses, wie auch Literaturdaten über die Ramanstreuung, wurden bei der Zuordnung der einzelnen Frequenzen herangezogen. Die gegebene Interpretation des Spektrums stimmt mit anderen Beobachtungen überein, nach denen die Kettenkonfiguration willkürlich, d. h. die Substanz amorph, ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gold, L. (Lincoln Lab., Mass. Inst. of Technol., Lexington, Mass., USA). **Statistik der Verteilung der Partikelgrößen von Polymeren bei invarianter Anzahl der sich verlängernden Ketten.** (J. Chem. phys. **28**, 91–99, 1958.)

Eingehende Untersuchung der Polymeren-Statistik für ein Reaktionssystem, das dem Fall der Auslösung durch Äthylenoxyd ähnelt und verschiedene Geschwindigkeiten für Auslösung (K_i) und Fortlauf (K_p) der Reaktion zuläßt. Die sich daraus ergebende modifizierte *Poisson*-Verteilung macht die Ausführung komplizierter Summationen notwendig, um die (Zahlen- und Gewichts-)Mittelwerte der Partikelgewichte zu charakterisieren. Wird $r = K_p/K_i$ etwa 10^6, so verschiebt sich das maximale Verhältnis zwischen Gewichts- und Zahlenmittelwert des Partikelgewichtes nicht unter das Intervall 1,3 bis 1,4. In jedem Falle aber gewährleistet das Verschwinden der Monomeren die Bildung homogener Polymeren ohne Rücksicht auf die Größe von r.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Morita, H. u. *A. V. Tobolsky* (Frick Chemical Laboratory Princeton University, Princeton NJ, USA). **Polymerisation von Isopren mit organometallischen Verbindungen I.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5853–5855, 1957.)

Organometallische Verbindungen von Lithium, Natrium und Kalium wurden verwendet, um die Polymerisation von Isopren in verschiedenen Lösungsmitteln in homogenem und heterogenem Medium zu starten. Es werden die Einflüsse von Temperatur, Lösungsmittel, organischem Rest und Metallion auf die Struktur des Polymeren untersucht. Die Struktur ist stark abhängig von der Art des Metallions, von der Natur des Lösungsmittels und von der homogenen oder heterogenen Zusammensetzung des Reaktionsmediums. So werden z. B. mit n-Butyllithium und Heptan über 90% cis-1,4-Struktur, dagegen mit n-Butyllithium oder Phenyllithium in Tetrahydrofuran praktisch keine 1,4-Struktur erhalten. Natrium und Kalium führen zu gänzlich anderen Strukturen. Der Einfluß der Temperatur ist in den meisten Fällen relativ klein, ebenso derjenige des organischen Restes der metallorganischen Verbindung.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Kerber, R. (Institut für Chemische Technologie der TH München). **Der Einfluß des Sauerstoffs bei der Polymerisation von Acrylnitril.** (Z. Elektrochem. **61**, 1256–1260, 1957.)

Molekularer Sauerstoff hemmt die Polymerisation von Acrylnitril in Block oder in Lösung. Es läuft jedoch auch in diesem Falle eine Radikalkettenreaktion ab, die zur Bildung von polymeren Peroxyden des Acrylnitrils führt. Durch Messung des Sauerstoffverbrauchs wurde die Kinetik dieser Reaktion untersucht. Dabei ergab sich eine Abhängigkeit der Kinetik von der Wurzel aus der Initiatorkonzentration (Azodiisobuttersäurenitril), der Konzentration des Monomeren und von der Art und Konzentration des Lösungsmittels (Butanon, Benzol, Heptan, Toluol).

Es wird ein Reaktionsschema aufgestellt, das mit den Ergebnissen in Einklang steht. Die kinetische Kettenlänge wird mit dem Polymerisationsgrad des polymeren Peroxydes verglichen. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Natta, G., I. Pasquon u. *E. Giachetti* (Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Mailand, Ital.). **Kinetik der Kettenwachstums- und Abbruchsprozesse bei der stereospezifischen Polymerisation des Propylens.** (Makromol. Chemie **24**, 258–290, 1957.)

Der Einfluß verschiedener Variablen auf die Reaktionsgeschwindigkeit, das Molekulargewicht und die stereoisomere Zusammensetzung des vorwiegend isotaktischen, unter Verwendung heterogener stereospezifischer Katalysatoren hergestellten Polypropylens wurde untersucht.

Im untersuchten Experimentalbereich ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der im Reaktionssystem vorhandenen Menge an Titantrichlorid, unabhängig von der Konzentration an Aluminiumtriäthyl, unabhängig vom Grammatomverhältnis Al/Ti, proportional dem Partialdruck des Olefins. Die Aktivierungsenergie ergibt sich zu 11500 ± 500 cal/Mol, der Gehalt des Polymeren an isotaktischem kristallinem Stereoisomeren beträgt 85–91%.

Der Einfluß der Aluminiumtriäthylkonzentration auf die erhaltenen Molekulargewichte (1,2 — $4{,}8 \cdot 10^5$) wird diskutiert und ein Reaktionsmechanismus angegeben. Neben einigen weniger wichtigen Abbruchsprozessen ist der wichtigste erster Ordnung bezüglich des Monomeren und mit einer

Kettenübertragung mit dem Monomeren gleichzusetzen. Die kinetischen Bildungsmechanismen der verschiedenen stereoisomeren Polymeren sind unabhängig von den sterischen Phänomenen und gehören demselben Typ an.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Nandi, U. S. (Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta 32, India). **Geschwindigkeitskonstanten bei der Polymerisation von Methylmethacrylat.** (J. Coll. Sci. **12**, 321–324, 1957.)

Es werden aus den Arbeiten verschiedener Autoren kinetische Konstanten $\delta = \frac{k_{\text{Abbruch}^1/_2}}{k_{\text{Wachstum}}}$ und C_M, Übertragungskonstante mit den Monomeren für Methylmethacrylat zusammengestellt. Die zugrunde liegenden Bedingungen variieren stark. Das Temperaturintervall beträgt 20–115° C, so daß auch die Temperaturabhängigkeit von δ und $C_M = 9{,}1 \cdot 10^5 \exp(-7{,}6\ \text{Kcal/RT})$ über weitere Bereiche angegeben wird.

Die Übereinstimmungen sind zufriedenstellend.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Bergson, G. u. *G. Claesson* (Chemical Institute University of Uppsala, Sweden). **Depolymerisation von 1,2-Diseleno-cyclopentan und 1,2-Dithiocyclopentan-Polymeren.** (Acta Chem. scand. **11**, 911–913, 1957.)

Polymeres 1,2-Diseleno-cyclopentan ist in organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur unlöslich. Bei ca. 60° C löst es sich unter Depolymerisation zum Monomeren, und das Polymere fällt nach einigen Tagen bei Raumtemperatur wieder aus. Die gelbe Lösung des Monomeren besitzt nur ein Absorptionsmaximum bei ca. 4500 Å.

Ebenso wurde die analoge Schwefelverbindung, 1,2-Dithiocyclopentan untersucht. Sie ist bei höheren Temperaturen etwas beständiger, es liegen hier Monomeres (Absorptionsmaximum ca. 3270 Å) und Polymeres (Absorptionsmaximum ca. 2620 Å) nebeneinander vor. Das Molekulargewicht, dessen Bestimmung bei der Selenverbindung nicht möglich ist, ergibt sich bei sehr schneller Bestimmung zu 740 Å, nach 3 Stunden bei 180° C nur noch zu zu 740, nach 3 Stunden bei 180° C nur noch zu 205. Die sehr schnelle Depolymerisation der Selenverbindung verglichen mit derjenigen der Schwefelverbindung ist bemerkenswert.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Ciferri, A., M. Kryszewski u. *G. Weill* (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Lichtstreuungsuntersuchung und Viskosimetrie von Polyvinylbromid in Lösung.** (J. Polymer Sci. **27**, 167–176, 1958.)

Durch Photopolymerisation gewonnenes Polyvinylbromid wurde fraktioniert. Die Partikelgewichte der einzelnen Fraktionen wurden durch Lichtstreuung bestimmt. Dabei wurde eine Methode angewandt, die die Beseitigung des störenden Einflusses des Fluoreszenzlichtes ermöglichte, ohne Rücksicht auf seinen Polarisationsgrad und die Anisotropie der streuenden Molekel. Die Beziehungen zwischen den 2. Virialkoeffizienten sowie der Viskositätszahlen und den Molekulargewichten, sowie die Werte für den Abstand der Kettenenden, zeigen, daß Polyvinylbromid alle Eigenschaften des klassischen Makromolekülknäuels besitzt. Das Verhältnis zwischen Gewichts- und Zahlenmittelwert des Partikelgewichtes beträgt etwa 1,8.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Aukward, J. A., R. W. Warfield u. *M. C. Petree* (U. S. Naval Ordnance Lab., White Oak, Md., USA). **Änderung im elektrischen Widerstand bei manchen Hochpolymeren während der isothermischen Polymerisation.** (J. Polymer Sci. **27**, 199–205, 1958.)

Isothermische Epoxy-, Polyester- und Styrolpolymerisationen wurden durch Widerstandsmessungen verfolgt. Der zeitliche Verlauf des Widerstandes wurde dabei für jede Klasse von Polymeren ermittelt und funktionell dargestellt. Die erhaltenen Kurvenbilder lassen vermuten, daß die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten bequem zu ermitteln sind, wenn die Beziehung zwischen Umfang der Polymerisation und elektrischem Widerstand für die betreffenden Polymeren bekannt ist. Man erhielt qualitative Übereinstimmung beim Vergleich der Änderungen der Ultrarotabsorption mit solchen des Volumenwiderstandes als Maß für den Umfang der Polymerisation.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yeh, S. J. (Dept. of Chem., Univ. of Southern California, Los Angeles 7, Cal., USA). **Chromatographische Adsorption von Polystyrol.** (J. Polymer Sci. **27**, 149–166, 1958.)

Die Fraktionierung von Polystyrol durch Adsorptionschromatographie an auf Celit suspensierter Aktivkohle wurde bei Raumtemperatur untersucht. Die Versuche wurden an Gemischen charakteristischer Polystyrolfraktionen unter Verwendung von MEK (schlechtes Lösungsmittel), Toluol (besseres Lösungsmittel) und dem guten Lösungsmittel Tetralin durchgeführt. Dabei fand man, daß die aus der Kolonne gewinnbare Fraktion um so höheres Partikelgewicht besitzt, je besser das verwendete Lösungsmittel ist; in gleicher Weise ist die eluierbare Menge größer. Die Homologen von niedrigem Molekulargewicht werden vor den höhermolekularen eluiert. Die Reproduzierbarkeit der Analysen war ziemlich gut. Durch aufeinanderfolgende Verwendung von MEK, Toluol und Tetralin läßt sich Polystyrol in einem einzigen Durchgang durch die Kolonne fraktionieren, wobei etwa 80% der gesamten polymeren Substanz in der Kolonne zurückgewonnen werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Thomas, W. M. u. *R. L. Webb* (Basic Research Dept. Research Lab. American Cyanamid Comp. Stanford, USA). **Wachstumsgeschwindigkeit bei der Polymerisation von Acrylnitril.** (J. Polymer Sci. **25**, 124–125, 1957.)

Auf der Grundlage einer Arbeit von *W. M. Thomas, E. H. Gleason* u. *G. Mino* (J. Polymer Sci. **24**, 43, 1957) werden Geschwindigkeitskonstanten für die Emulsionspolymerisation von Acrylnitril errechnet. Als Initiatoren werden $H_2SO_3ClO_3^-$ und in einem neuen Experiment Röntgenstrahlen verwendet. Der Umsatz beträgt 3–20%, die Teilchengröße wird elektronenmikroskopisch gemessen. Für wäßrige Systeme bei Raumtemperatur wird trotz einiger Einschränkungen für die Wachstumskonstante der sehr hohe Wert von $k_v = 2 \cdot 10^{+4}$ [Liter/Mol^{-1} sec^{-1}] errechnet.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Yumoto, H. u. *N. Ogata* (Research Laboratory Toyo Rayon Comp. Ltd. Nagoya, Japan). **Untersuchungen über Polymerisation und Depolymerisation von ε-Caprolactam III.** (Makromol. Chemie **25**, 71–90, 1957.)

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Kondensation

von ε-Caprolactam mit —COOH, —NH_2, —COO^-, —NH_3^+ oder H^+-haltigen Verbindungen wurde untersucht. Eine katalytische Wirkung bei der Polymerisation haben nur die Verbindungen, die —NH_2, —NH_3^+-Gruppen bzw. H^+-Ionen enthalten. Die katalytische Wirksamkeit dieser Substanzen ist um so größer, je weniger Amino- und Carboxylgruppe in Wechselwirkung treten können, d. h. je weiter sie im Molekül voneinander entfernt sind. Da eine intramolekulare Wechselwirkung sich in der elektrischen Leitfähigkeit äußert, wurde diese bei den genannten Verbindungen in Wasser, 80%iger wäßriger ε-Caprolactamlösung und reinem flüssigen ε-Caprolactam bestimmt.

Ferner wurden die Anfangsprodukte der Reaktion papierchromatographisch analysiert. Aus den Versuchen wird geschlossen, daß die Geschwindigkeit der Polykondensation des ε-Caprolactam mit wachsender Kettenlänge steigt, die Reaktionsfähigkeit der funktionellen Endgruppe also von der Kettenlänge, besonders im Bereich der Oligomeren, abhängt. *H. G. Gelhaar* (Berlin-Dahlem)

Yumoto, H. u. *N. Ogata* (Research Laboratory Toyo Rayon Comp. Ltd. Nagoya Japan). **Untersuchungen über Polymerisation und Depolymerisation von ε-Caprolactam IV.** (Makromol. Chemie **25**, 91–102, 1957.)

Die Molekulargewichtsverteilung der wasserlöslichen Oligomeren in Poly-ε-capramid wurde im Gleichgewicht untersucht, um festzustellen, ob sie der normalen Verteilungsfunktion von *Flory* u. *Schulz* folgt oder nicht. Die Oligomeren wurden mit Hilfe der Papierchromatographie untersucht und ihre Menge mit den nach *Flory* u. *Schulz* errechneten Werten verglichen.

Die Gleichgewichtskonstanten der Kondensationsreaktionen zwischen den Kettenmolekülen wurden bestimmt und eine Abhängigkeit ihrer Zahlenwerte von der Kettenlänge festgestellt. Für die wasserlöslichen Kettenmoleküle im Poly-ε-capramid gilt also die Annahme von *Flory* u. *Schulz*, daß die Reaktionsfähigkeit der funktionellen Gruppen von der Kettenlänge unabhängig ist, nicht. Die Reaktivität der funktionellen Endgruppen im Poly-ε-capramid nimmt mit steigender Kettenlänge zu.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Mostafa, M. A. K. (Dept. of Natural Philosophy, Royal Coll. of Sci. and Technol., Glasgow, England). **Abbau von Additionspolymeren durch Ultraschallwellen.** (J. Polymer Sci. **27**, 473–480, 1958.)

Eine exakte Lösung der Abbaukinetik in Additionspolymeren mit bekannter anfänglicher Größenverteilung wird angegeben. Diese ist verschieden von der früher (J. Polymer Sci. **22**, 535, 1956) gegebenen Näherungslösung. Das Ergebnis wurde an einer Lösung von 1% Polystyrol in Benzol geprüft. Die theoretischen Gleichgewichtsverteilungskurven bei verschiedenen Abbaustufen werden für die Näherungs-, wie auch die exakte Lösung angegeben. Die Abweichungen zwischen beiden Darstellungen werden kurz diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Basu, S. u. *S. K. Podder* (Univ. College of Science & Technology, Calcutta – 9, Indien). **Viskometrische Untersuchungen der Polyvinylpyridin-Silber-Wechselwirkungen.** (Makromol. Chemie **25**, 210–216, 1958.)

Lösungen von Silbersalzen und Jod in Pyridin zeigen hohe Leitfähigkeit und eine charakteristische Absorption bei 320 mμ zusätzlich zu der normalen Absorption des Pyridins. Dieses Verhalten wird auf die Bildung von PyAg- und PyJ-Komplexen zurückgeführt. Poly-2-vinyl-pyridin wird durch Silbernitrat oder Jod in analoger Weise in einen Polyelektrolyten verwandelt, der die für Polyelektrolyte typischen viskometrischen Eigenschaften aufweist.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Poulik, M. D. (Dept. of Public Health, Univ. of Toronto, Toronto, Canada). **Stärkegelelektrophorese in einem diskontinuierlichen Puffersystem.** (Nature **180**, 1477–1479, 1957.)

Bei der Trennung von Toxinen, Enzymen und menschlichen Seren durch Stärkegelelektrophorese eignet sich ein Gemisch aus Tris-(oxymethyl)-aminomethancitrat (= Tris-citrat) und Borsäurepuffer als diskontinuierliches System besser als der normalerweise allein angewandte Boratpuffer. Einzelne Analysenbeispiele werden beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

van Duin, H. (Netherland's Inst. for Dairy Res., Ede, Niederlande). **Chromatographie über Verteilung zwischen zwei Flüssigkeiten mit gleichzeitiger Adsorption an der Grenzfläche flüssig/flüssig.** (Nature **180**, 1473, 1957.)

Die Trennung homologer Reihen gefärbter Derivate einer Reihe organischer Substanzen, in denen keine sauren, basischen, ionogenen oder Oxygruppen auftreten, wurde mit einer Reihe von Lösungsmittelkombinationen an Kieselgel als Träger verteilungschromatographiert. Es zeigte sich dabei, daß dann die bei idealen Bedingungen zu erwartenden Trennverhältnisse eintreten, wenn das Gel über einen bestimmten Grenzwert mit immobiler Phase beschickt ist. War dies jedoch nicht der Fall, so liefen Verteilungs- und Adsorptionschromatographie nebeneinander. Diese Art der Adsorption, die in einem Beschickungsintervall eintritt, wo die immobile Phase den Träger noch an Gewicht übertrifft, soll als „Flüssig/flüssig-Grenzflächenadsorption" bezeichnet werden, und ihre Bedeutung liegt darin, daß hier die Grenzflächen ziemliche Ausdehnung besitzen. Es gelang mit der hierauf beruhenden Methode, zwischen Petroläther und Wasser Azo-Isomeren, wie auch Dinitrophenylhydrozonisomeren zu trennen. Sie läßt sich einfach durchführen und eignet sich besonders zur Trennung labiler Substanzen, da hier die Analysenbedingungen mild sind und die Adsorptionsoberfläche ziemlich gleichförmig.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Edelmann, K. u. *E. Horn.* **Die Durchführung rheologischer Messungen zur Charakterisierung von Hochpolymeren.** (Gummi und Asbest **10**, 456, 1957.) (4½ S.)

Da das Strukturviskosimeter nach *Umstätter* das einzige Viskosimeter ist, das nach dem Kapillarprinzip, dem genauesten Meßprinzip in der Viskosimetrie, mit einem Schubspannungsbereich über vier Zehnerpotenzen arbeitet, werden in dieser Arbeit aus den jahrelangen Erfahrungen der Verfasser heraus mit diesem Apparat all die Maßnahmen geschildert, die ein schnelles und sicheres Aufnehmen einer vollständigen Fließkurve gestatten.

Ebenso werden die durchzuführenden Berechnungen angegeben und an einem Beispiel erläutert. Auf diese Weise wird das kritische Geschwindigkeitsgefälle G, der Wendepunkt der Fließkurve, als eine reine, allein vom Molekulargewicht des Hochpolymeren abhängige Materialkonstante und ein absoluter Wert für die Uneinheitlichkeit desselben erhalten. *F. Peters* (Hagen/W.)

Turner, B. M. (Turner Lighter Spares and Components, Ltd., Borrough's House, Hendon Central, London N. W. 4, England). **Ionophoretische und chromatographische Analyse einzelner Staubpartikel.** (Nature **180**, 1472–1473, 1957.)

Eine mikroskopische, ionophoretische und chromatographische Methode wurde entwickelt, die in sehr dünnen Flüssigkeitsfilmen an sauberen Glasoberflächen in einer feuchten Kammer durchgeführt wird und die Analyse einzelner Staubpartikel ermöglicht. Die Identifikation erfolgt dabei durch Vergleich mit Standardbildern. Diese Methode dürfte sich vor allem bei der Analyse von radioaktivem Staub mit Autoradiographie bewähren.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fine, J. M. u. *E. Waszczenko-Z* (Centre National de Transfusion Sanguine, Paris, Frankreich). **Herstellung von nach Elektrophorese transparenten Stärkegelen.** (Nature **181**, 269, 1958.)

Beschreibung von Wegen zur Gewinnung von Stärkegelen, die auch nach dem Anfärben der elektrophoretisch auf ihnen getrennten Fraktionen klar bleiben und somit deren photometrische Bestimmung nicht behindern.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kleinschmidt, W. J. u. *J. A. Manthey* (The Lilly Res. Labs., Indianapolis, Ind., USA). **Quantitative Bestimmung der Nukleinsäure im Gesamtgewebe durch Papierchromatographie.** (Arch. Biochem. Biophys. **73**, 52–64, 1958.)

Beschreibung einer Methode zur direkten Bestimmung des Gehaltes an Ribonuklein- (RNS) und Desoxyribonukleinsäure (DNS) in kleinen Gewebepräparaten. Hierbei werden die basischen Bestandteile von RNS und DNS getrennt bestimmt unter Verwendung von zweidimensionaler Papierchromatographie mit Entfernung der Hydrolyseprodukte aus den Chromatogrammen. Aus den analytischen Werten der basischen Komponenten werden die Gehalte an RNS und DNS berechnet. Die Methode wurde durch Verwendung bekannter Mengen freier Nukleotide als Standard geeicht. Die bei einigen Präparaten gewonnenen Analysenergebnisse werden unter Zugrundelegung der bekannten chemischen Strukturen von DNS und RNS diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bachmann, D. u. *H. Gerstenberg* (Farbwerke Hoechst, Frankfurt a. M.-Höchst). **Korngrößenbestimmungen an Kunststoffpulvern.** (Chem. Ing. Techn. **29**, 589–594, 1957.)

Unter Korngröße soll der Durchmesser der ideal kugelförmigen Kunststoffpulver verstanden werden, welche die gleichen Sinkgeschwindigkeiten besitzen wie die kantigen, tatsächlich untersuchten Pulver. Ausgehend vom *Stokes*schen Gesetz über die Reibungskraft fallender Teilchen wird unter Berücksichtigung der Tatsache, daß nicht alle Teilchen die volle Aufschlemmhöhe durchfallen, eine Formel für die Korngröße entwickelt, in die nur Wägungen und Zeitmessungen eingehen. Außerdem müssen spez. Gewichte und die Viskosität des Aufschlämmittels bekannt sein.

Vorbehandelte Polyvinylalkohol- und Polyvinylchloridpulver und Quarz als Vergleichssubstanz werden in einem geeigneten Aufschlämmittel dispergiert und einmal mit der Sedimentationswaage der Fa. Sartorius, Göttingen, und parallel dazu im Sedimentationszylinder mit festem Pipettieraufsatz nach *Andreasen* untersucht. Die Sedimentationswaage der Sartoriuswerke besteht aus einem Sedimentationsgefäß, dessen Bodenplatte an einem tarierten Waagebalken hängt. Bei zunehmender Belastung der Bodenplatte mit Sedimentationsgut wird auf optischem Wege ein Schrittmotor eingeschaltet, der die Waagebalken wieder in die Ausgangslage bringt, und gleichzeitig die Schreibfeder um einen äquivalenten Betrag über das ablaufende Schreibpapier gezogen.

Die erhaltenen Korngrößenwerte sind gut reproduzierbar und weichen maximal nur um 8% voneinander ab. Dabei treten die größten Streuungen im feinen Korngrößebereich auf. Auch beim Vergleich der Korngröße aus beiden Methoden miteinander sind die Ergebnisse befriedigend, jedoch wird mit der Pipettiermethode ein feineres Gut gefunden. Bei gleicher Versuchsgenauigkeit wird von den Verfassern der automatisch arbeitenden Sedimentationswaage der Vorzug gegeben.
H. Barthel (Frankfurt a. M.)

W. Batel (Institut d. Forsch.-Ges. Verfahrenstechn., Aachen). **Kritische Betrachtungen zur Teilchengrößenbestimmung durch Siebanalyse, Windsichten, Sedimentieren und dem Blaine-Test.** (Chemie-Ing. Techn. **29**, 581–589, 1957.)

Jede Teilchengrößenbestimmung von Pulvern – gleichgültig, welche Analysenwege dabei eingeschlagen werden – hat letzten Endes das Ziel, die Körnungskennlinie zu erhalten. Die Körnungskennlinien oder, was dasselbe bedeutet, die Kurven der Rückstandswerte in Abhängigkeit von der Korngröße für die verschiedenen Verfahren decken sich dabei keineswegs. Die Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß jedes Analyseverfahren auf bestimmten physikalischen Gesetzmäßigkeiten beruht, denen sich immer andere Störungen überlagern, jeweils charakteristisch für Windsichten, Sedimentieren oder Siebanalysen.

Bei den Siebmethoden werden die Ursachen erläutert, wodurch besonders von Korngrößen unter 100 μ Planprüfsiebmaschinen eine bessere Siebgüte gewährleisten als Wurfsiebmaschinen. Um bei *Gonell*-Windsichtern übereinstimmende Körnungskennlinien zu erhalten, müssen Profil und Luftgeschwindigkeit passend gewählt werden. Für Teilchengrößen unter 60 μ sind Sedimentationsanalysen gegenüber den oben genannten Verfahren zu bevorzugen. Hier liefert die *Sartorius*sche Waage etwas feinere Körnung als die *Andreasen*-Methode: ein Ergebnis, das in den unterschiedlichen Konzentrationen für beide Verfahren begründet liegt.

Der *Blaine*-Test, eine bequeme und schnelle Betriebsmethode, um die Oberfläche aus Durchlässigkeitsmessungen zu bestimmen, kann nicht unbedenklich angewandt werden; er liefert nur dann die Oberfläche, wenn die *Kozeny*-Gleichung entsprechend korrigiert wird.
H. Barthel (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Frieden, E. (Carlsberg Lab., Kopenhagen, Dänemark). **Kolorimetrische Messung von Cu[I]-**

Ionenbildung zur Bestimmung bestimmter reduzierender Stoffe wie Cystein, Glutathion und Serumalbumin. (Biochim Biophys. Acta **27**, 414 bis 415, 1958.)

Cu^{II}-Ionen werden von Cystein unter Bildung von Cu^{I}-Ionen reduziert. Cu^{I} bildet mit Neocuproin einen gelbgefärbten Komplex, der bei 455 mμ absorbiert. Die Bestimmung von 2–8 γ/ml Cystein ist möglich. Bei der Bestimmung von Serumalbumin war eine Reaktionstemperatur von 40° erforderlich, um in 3 Std. 90% der Gesamtmenge zu erhalten. 0,7 mg/ml Serumalbumin konnten nachgewiesen werden, jedoch war die Menge der Cu^{I}-Ionen der Albuminmenge nur angenähert proportional. Der Autor bemerkt, daß die Red. von Cu^{II}-Ionen durch Protein-SH-Gruppen bei der Bestimmung der Wertigkeit der Cu^{II}-Ionen in Kupferproteinen sowie evtl. auch bei der Feststellung der Wertigkeit anderer Metallionen in den entsprechenden Metallproteinen bedacht werden muß.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Schmidt, G. (Inst. f. angew. Zool., Univ. Würzburg). **Zur quantitativen Bestimmung ungesättigter Fettsäuren auf Filtrierpapier.** (Naturwiss. **45**, 41, 1958.)

Das Verfahren beruht auf Trennung der Methylester der Säuren als Quecksilberazetataddukte auf dem Papier *(Machery & Nagel* 214) und Sichtbarmachung der blauen Flecken mittels Diphenylcarbazon. Eine Modifikation weist statt dessen die beständigeren schwarzgrauen Flecken von Quecksilbersulfid nach. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Struck, H. (Forsch.-Labor d. chemisch-pharmaz. Fabrik Adolf Klinge GmbH., München 23). **Papierchromatische Trennung der Oestrogene.** (Naturwiss. **45**, 41–42, 1958.)

Nach 5stündiger Laufzeit und Trocknen werden die Chromatogramme durch 10% Antimonpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff gezogen und 3 min bei 80° getrocknet, um zusätzlich zum R_f-Wert kennzeichnende Anfärbungen zu bekommen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Blazsek, V. (Medizin. Univ., Tirgu-Mures, Rumänien). **Zur Bestimmung von Purinen und Pyrimidinen auf Papierchromatogrammen.** (Naturwiss. **45**, 42, 1958.)

Das mit 0,2% wäßriger $CuSO_4$-Lösung besprühte Chromatogramm wird unter Infrarotlampe getrocknet, 5 min NH_3 ausgesetzt und mit 0,1% Diphenylcarbazid in Äthanol besprüht (weiße Flecken auf blauem Grunde); ohne NH_3 erscheinen nur die Purine. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Niemann, A. (Landwirtsch. Forsch.-Anstalt Büntehof, Hannover). **Zur Bestimmung des Glutamins und Asparagins in Pflanzensäften.** (Naturwiss. **45**, 12, 1958.)

Lösungen mit beiden Säuren und ihren Amiden werden mild hydrolysiert, dann die Säuren in den unbehandelten und hydrolysierten Lösungen auf Papier getrennt und quantitativ bestimmt; der Gehalt an Glutaminen bzw. Asparagin folgt aus den Differenzen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Hörhammer, L., H. Wagner und *H. S. Dhinga* (Inst. f. pharmaz. Arzneimittellehre d. Univ. München). **Die Blütenflavone von Spartium junceum L.** (Naturwiss. **45**, 13, 1958.)

Nach papierchromatographischer Trennung sehr genauer Nachweis eines Luteolin4'-glucosid, eines -7-glykosid und von Kaffeesäure. Papierchromatographisch ist die sichere Unterscheidung der manchmal damit verfälschten Ginsterblüten möglich.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bresle, Å. (Boliden Mining Company, Skellefteharnn, Sweden). **Precision Polarography** (Präzisionspolarographie). (Science Tools [Stockholm] **4**, 33 bis 36, 1957.)

Aus Begrenzungen der Genauigkeit bei konventioneller Auswertung von Polarogrammen werden Möglichkeiten abgeleitet, diese Grenze durch einfache apparative Anordnungen hinauszurücken. Außer der Gleichung von *D. Ilkovic* werden besonders Diffusionsströme als Funktion des gemessenen Potentials und Methoden für konstante Tropfzeiten erörtert. Empfohlen wird der LKB 3266 B-Polarolysor. – Vgl. auch die Mitteilung von *G. Rooth, Sv. Sjöstedt* und *Fr. Caligara* über die polarographische Bestimmung der arteriellen O_2-Spannung ohne Blutverlust durch Modifikation der Methode *Baumberger* (Federation Proc. **10**, 10, 1951); (ibid. 37–42). *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Rogers, S. S. u. *L. Mandelkern* (Nat. Bureau of Standards, Polymer Structure Section, Washington, D. C.). **Glasbildung bei Polymeren. I. Glas-Übergangsgebiete von Poly-n-Alkyl-methacrylaten.** (J. phys. chem. **61**, 985–990, 1957.)

Volum-Temperatur-Beziehungen und „Glastemperaturen" (Temperaturbereiche, in denen die – nichtkristallisierenden – Substanzen aus einem hochviskosen in einen unelastischen spröden Zustand übergehen) wurden für eine Reihe von Poly-n-Alkyl-methacrylaten bestimmt. Die Glastemperaturen dieser Polymeren nehmen kontinuierlich ab mit steigender Zahl von C-Atomen in der Seitenkette. Damit geht eine Zunahme der spezifischen Volumina der im flüssigen Zustand befindlichen Substanzen (bei einer Bezugstemperatur) einher.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Gross, B. (Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasilien). **Strahleneffekte in Plexiglas.** (J. Polymer Sci. **27**, 135–143, 1958.)

Proben von Methylmethacrylat wurden mit 2 MEV Elektronen bestrahlt. Aufhalten und Einfangen der einfallenden Elektronen im Dielektrikum führt zur Ausbildung negativer Raumladung. Unter geeigneten Bedingungen kann das elektrische Feld solcher Ladung Abbau hervorrufen, der vom Auftreten eines charakteristischen Entladungsdiagrammes begleitet ist. Die Natur dieses Vorganges wird diskutiert. Es wird gezeigt, daß die Hauptmenge der Raumladung in einer engen Schicht mit einer Tiefe konzentriert ist, die dem effektiven Bereich des Elektronenstrahls entspricht. Die während des Abbaues freigewordene Ladungsmenge wird für verschiedene Strahlendosen gemessen und mit dem Wert der aufgefangenen Ladung verglichen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Norris, F. H. u. *R. S. Stein* (Dept. of Chem., Univ. of Massachusetts, Amherst, Mass., USA). **Lichtstreuung dünner Filme von Polymeren. IV. Streuung von orientierten Polymeren.** (J. Polymer Sci. **27**, 87–114, 1958.)

Die Streuung von unpolarisiertem und polarisiertem Licht durch eine Reihe gestreckter Polyäthylenfilme wurde untersucht. Das Streulicht verliert durch das Strecken der Filme seine zylindrische Symmetrie. Diese Dissymmetrie hängt von der Orientierung der Streckrichtung des Filmes ab, ebenso wie die Intensität des Streulichtes. Die Ergebnisse deuten auf eine Streueinheit hin, die in der Form wie auch hinsichtlich der Polarisierbarkeit anisotrop ist, wobei die längste Dimension und die stärkste Polarisierbarkeit in der Richtung der Streckung liegen. Die Theorie von *Debye* u. *Bueche* wurde für den Fall der Beschreibung orientierter anisotroper Systeme verallgemeinert. Der Parameter a, der darin die Stärke der Heterogenität beschreibt, wird durch zwei Parameter, a und c, ersetzt. Der Mittelwert des Quadrates der Schwankung der Dielektrizitätskonstanten η hängt von den wesentlichsten Polarisierbarkeiten der Streueinheit und deren Richtungen ab. Die Parameter wurden für eine Reihe von Polyäthylenpräparaten berechnet. Ein Modell wird vorgeschlagen, das der Variation der Parameter Rechnung trägt, wie auch den Änderungen, die während Schmelzen und Kristallisation der polymeren Substanz auftreten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kumins, C. A., C. J. Rolle u. *J. Roteman* (The Research Laboratory, Interchemical Corporation, New York, USA). **Wasserdampfdiffusion durch Vinylchlorid-Vinylacetatcopolymere.** (J. phys. chem. **61**, 1290–1296, 1957.)

Es wurde die Diffusion von Wasserdampf durch Polyvinylchlorid/Polyvinylacetat-Copolymere mit und ohne Dioctylphthalat als Weichmacher unter- und oberhalb der jeweiligen Glastemperatur untersucht. Bei genügend unter der Glastemperatur liegenden Temperaturen gehorcht die Diffusion dem *Fick*schen Gesetz und ist konzentrationsunabhängig im Gegensatz zu der Diffusion von organischen Dämpfen durch polymere Filme. Oberhalb der Glastemperatur folgt die Diffusion ebenfalls dem *Fick*schen Gesetz.

Durch Auftragen des Diffusionskoeffizienten gegen $1/T$ nach *Arrhenius* werden Aktivierungsenergien erhalten. Für weichgemachtes Polymeres betragen die Werte 2,2 Kcal/Mol und 19,6 Kcal/Mol unter- bzw. oberhalb der Glastemperatur, die analogen Werte für nicht weichgemachtes Polymeres sind 7,7 bzw. 19,6 Kcal/Mol. Die Diffusionskoeffizienten für weichgemachtes Polymeres sind größer als für unbehandeltes.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Hatch, M. J., J. A. Dillon u. *H. B. Smith* (Phys. Res. Lab. The Dow Chemical Co, Midland Mich.). **Herstellung und Verwendung von „Schlangenkäfig"-Polyelektrolyten.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 1812–1819, 1957.)

Neuartige Ionenaustauscherharze können dadurch hergestellt werden, daß innerhalb eines Anionenaustauschers ein anionisches Monomeres, beispielsweise Acrylsäure, polymerisiert wird. Das hierdurch entstandene Fadenmolekül sitzt wie eine Schlange in einem Käfig aus vernetztem Anionenaustauscher. (Schlangen-Käfig-Polyelektrolyt). Das System ist durch physikalische Mittel nicht trennbar und in der Lage, gleichzeitig Kationen und Anionen zu adsorbieren. Auf diese Weise können Elektrolyte direkt aus ihren wäßrigen Lösungen entfernt und umgekehrt durch einfaches Waschen mit Wasser wieder regeniert werden. Diese neuen Austauscherharze sind hervorragend geeignet um Elektrolyte von Nichtelektrolyten zu trennen, wenn man, wie in der Chromatographie, mit entsprechenden Kolonnen arbeitet.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Peukert, H. (Aachen). **Ergebnisse von Klebuntersuchungen an Hochdruck-Polyäthylen.** (Kunststoffe **48**, 3–10, 1958.)

Kunststoffe, die keine polaren Gruppen besitzen, wie beispielsweise Polyäthylen, haben eine nicht benetzbare Oberfläche. Die Voraussetzung für eine befriedigende Klebverbindung, die auf den Adhäsionskräften in der Grenzschicht zwischen Klebstoff und Fügeteil beruht, ist die Schaffung von polaren Molekülgruppen in der Polyäthylenoberfläche und damit einer guten Benetzbarkeit durch den Klebstoff. Die mechanischen und thermischen Versuche der Oberflächenvorbehandlung ergaben, daß man mit einer weichen Leuchtgasflamme die beste Wirkung erzielt. Weitere Untersuchungen über die Abbindetemperatur, Abbindezeit und Anpreßdruck sowie über die Festigkeit der Klebverbindung mit Hilfe des Zugscherversuches wurden angestellt und die Ergebnisse mitgeteilt. Abschließend wurde über das Verkleben von Polyäthylen mit Metallen berichtet. Auch hier spielt die Oberflächenvorbehandlung die ausschlaggebende Rolle.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Holm, C. F., G. C. Bailey und *A. Clark* (Research Division, Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla., USA). **Nickeloxyd-Polymerisationskatalysatoren.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 250–252, 1957.)

Die Abhängigkeit der Aktivität von NiO–SiO_2–Al_2O_3-Katalysatoren für die Äthylenpolymerisation von der Herstellungsweise wurde untersucht. Bei gleicher Ni-Konzentration zeigen durch gemeinsame Fällung der Komponenten aus wäßriger Lösung hergestellte Katalysatoren höhere Aktivitäten als durch Imprägnieren von SiO_2–Al_2O_3-Katalysatoren mit Nickelnitratlösung gewonnene. Das Maximum der Aktivität lag in beiden Fällen bei 3–5% Ni.

Roche, A. F. u. *F. H. Bolton* (Dow Chemical Co. Midland, Mich.). **Polymerisation.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 1540–1547, 1957.)

Übersicht über die im Jahre 1956 erschienenen Arbeiten und Fortschritte mit Literaturzusammenstellung.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Kannebley, G. (Werkstoffhauptlaboratorium der Siemens & Halske AG, Berlin-Siemensstadt). **Zur Kinetik der Härtung von Epoxyd-Harzen.** (Kunststoffe **47**, 693–696, 1957.)

Die Härtung der Epoxyd-Harze ist ein komplexer Vorgang; es laufen mehrere Reaktionen, die sich wechselseitig beeinflussen, neben- und nacheinander ab. Die einzelnen Reaktionsstufen können mit Hilfe von Modellsubstanzen getrennt untersucht werden. Die chemisch-technologischen Eigenschaften der mit verschiedenen Säureanhydriden gehärteten Harze können durch Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien für die einzelnen Reaktionsstufen befriedigend erklärt werden. Dagegen ist die Härtung mit Aminen keine derartig eindeutige Stufenreaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht nur von der Basizität der Amine abhängig, sondern wird auch stark von der Konstitution der Epoxyd-Komponente beeinflußt.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

b) Elastomere

Cleland, R. L. (Dept. of Chem., Mass. Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Lichtstreuungsuntersuchung von ALFIN-Polybutadien.** (J. Polymer Sci. **27**, 349–380, 1958.)

Der Gewichtsmittelwert der Partikelgewichte einiger unfraktionierter ALFIN-Polybutadiene liegt zwischen 5 und 20 Millionen. Das Verhältnis des Mittelwertes des Quadrates des Radius eines linearen Polybitadienmolekuls zu seinem M. G. liegt in einem thermodynamisch neutralen Lösungsmittel bei etwa 2,2 ($\pm$ 0,3) $\times$ 10^{-17} cm^2 g^{-1} Mol. Die Beziehung $[\eta] = 0{,}125\ M_{visk.}^{0,77}$ zwischen Grenzviskosität und viskosimetrisch bestimmtem Partikelgewicht wurde für Polybutadien in Cyclohexan bei 25° ermittelt. Die Werte für den 2. Virialkoeffizienten werden in Verbindung mit theoretischen Voraussagen diskutiert. Es werden verschiedene Korrekturen für die Meßgrößen angegeben, die sich wegen der Polydispersität der Analysenproben als notwendig erwiesen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Barrer, R. M., J. A. Barrie u. *J. Slater* (Chem. Dept., Imperial Coll. of Sci. and Technol., London, S. W. 7, England). **Sorption und Diffusion in Äthylzellulose. Teil III. Vergleich zwischen Äthylzellulose und Gummi.** (J. Polymer Sci. **27**, 177–197, 1958.)

Sorption und Diffusion von C_4- und C_5-Kohlenwasserstoffen wurden in dünnen Filmen von Äthylzellulose im Temperaturbereich von 30–80° untersucht. Die Daten wurden mit den unter gleichen Bedingungen in Kautschuk gewonnenen verglichen, da Äthylzellulose und Kautschuk Beispiele für steife bzw. flexible Kettenpolymere sind. Dabei waren Unterschiede in Löslichkeit und Diffusion zwischen beiden Medien festzustellen. Im Kautschuk waren die Verdünnungswärme klein, und die zugehörigen positiven Entropiewerte entsprachen ziemlich den durch die Gittertheorie der Lösungen vorausgesagten. Die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten der Penetranten war ebenfalls in beiden Polymeren verschieden, in Äthylzellulose war diese sogar temperaturunabhängig. Die Molekelform der Penetranten beeinflußte die Diffusionskoeffizienten in jedem Polymer erheblich. Die Ursachen des unterschiedlichen Verhaltens der beiden Medien wird durch die Natur der sie aufbauenden Molekelketten und durch das Vorliegen von Löchern im Äthylzellulosegerüst begründet. Die relative Wirksamkeit von Äthylzellulose- und Kautschukmembranen für Gastrennung wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Veith, A. G. (B. F. Goodrich Res. Center, Brecksville, Ohio). **Messung der Oxydationsgeschwindigkeit bei Naturkautschuk-Vulkanisaten.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 1775–1778, 1957.)

Die Oxydation von Naturkautschuk-Vulkanisaten kann als autokatalytischer Vorgang angesehen und im allgemeinen – ähnlich wie die Oxydation von einfachen Olefinen – durch eine Gleichung $r = r_0 + k_a(O_2)r$ beschrieben werden, worin r die Oxydationsgeschwindigkeit, r_0 die Anfangsgeschwindigkeit der Oxydation und k_a eine autokatalytische Konstante bedeuten. Sowohl r_0 wie auch k_a nehmen bei Mercaptobenzothiazol-Vulkanisaten linear zur Menge des gebundenen Schwefels zu. Variiert man den Beschleuniger, so ändert sich die Oxydationsgeschwindigkeit ebenfalls und es werden auch unterschiedliche Werte für die Temperaturkoeffizienten bzw. die Aktivierungsenergien von r_0 und k_a gefunden. Bei Zusatz von mineralischen Füllstoffen tritt im allgemeinen eine Abnahme von r_0 und k_a ein. Bei Rußzusatz ist zwar bei k_a ebenfalls eine Abnahme, bei r_0 aber eine der Grenzfläche zwischen Kautschuk und Ruß proportionale Zunahme zu beobachten.

M. Cherubim (Hannover)

Bevilacqua, E. M. (Rubber Comp. Res. Center, Wayne, New Jersey, USA). **Die Endgruppen eines oxydierten Kautschuks.** (Science **126**, 396–397, 1957.)

Kautschukproben wurden in einer speziellen Apparatur bei 140° C mit Sauerstoff behandelt und danach ihr Gehalt an Methylketon- und Carboxyl-Endgruppen quantitativ bestimmt. Bei graphischer Auftragung der jeweils gefundenen Endgruppen über dem Sauerstoffverbrauch und Vergleich der erhaltenen Kurven mit denjenigen für die Kettenspaltungswirksamkeit des Sauerstoffs zeigte sich, daß die Ketogruppen primär bei der Kettenspaltung, die anderen Endgruppen demgegenüber bei Sekundärreaktionen entstehen müssen.

M. Cherubim (Hannover)

Gutowsky, H. S., A. Saika, M. Takeda u. *D. E. Woessner* (Noyes Chem. Labor., Univ. of Illinois, Urbana, Illinois, USA). **Studien über die protonenmagnetische Resonanz bei Naturkautschuk.** (J. chem. phys. **27**, 534–542, 1957.)

Zur Ermittlung der Beweglichkeit der Moleküle bzw. Kettensegmente wurden die protonenmagnetische Resonanz, die T_1-Werte und zum Vergleich auch dielektrische Konstanten bei Heveakautschuk, Balata, 1,4-cis-Polyisopren und Kautschukvulkanisaten mit verschiedenen Schwefelgehalten zwischen —190° C und +150° C gemessen. Aus den Meßergebnissen konnte entnommen werden, daß die Molekülbeweglichkeit mit ansteigender Kristallinität und zunehmendem Gehalt an gebundenem Schwefel abnimmt, daß sie aber auch von den Vulkanisationsbedingungen abhängt.

M. Cherubim (Hannover)

Oster, G. u. *O. Shibata* (Inst. of Polymer Res. Polytechn. Inst. of Brooklyn, Brooklyn 1, New York). **Durch Bestrahlung mit UV-Licht hergestellte Pfropfpolymere aus Polyacrylamid und Naturkautschuk.** (J. Polymer Sci. **26**, 233–234, 1957.)

Bei der UV-Bestrahlung eines Naturkautschukfilms, der Benzophenon enthielt und sich in Berührung mit einer wäßrigen Acrylamidlösung befand, bildete sich an der bestrahlten Seite des Films ein Pfropfpolymeres, das in Cyclohexan oder Wasser nicht mehr löslich war. Das monomere Acrylamid allein zeigte unter diesen Bedingungen – mit oder ohne Benzophenon – noch keine Reaktion.

M. Cherubim (Hannover)

Charlesby, A. u. *E. von Arnim* (Tube Investments Res. Labor., Hinxton Hall, Cambridge, England). **Vernetzung von orientiertem Kautschuk.** (J. Polymer Sci. **25**, 151–158, 1957.)

„Smoked sheet"-Kautschuk, der durch geeignete Vorbehandlung auf dem Kalander orientiert und dann durch Bestrahlung mit Elektronen hoher Energie vernetzt worden war, zeigte anisotrope elastische Eigenschaften. In der Richtung der

Orientierung hatte er einen hohen Elastizitätsmodul und eine niedrige Bruchdehnung. Es wird angenommen, daß durch die Bestrahlung neben der Vernetzung auch eine Spaltung der gestreckten Molekülketten verursacht wird.

M. Cherubim (Hannover)

Reinhardt, H. und *J. Szurrat.* **Anwendung und Eigenschaften von Polyacrylat-Elastomeren.** (Gummi und Asbest **10**, 442, 1957.) (4 S.)

Die Polyacrylat-Elastomere sind im allgemeinen gesättigte Mischpolymere aus einem Alkylacrylat (meist Äthyl- oder Butylacrylat) und einer zweiten Komponente. Als Vulkanisationssystem eignen sich in den meisten Fällen Amine in Verbindung mit Schwefel oder schwefelabspaltenden Substanzen, Metalloxyde, vorzugsweise Bleioxyd, neben einer Reihe weniger aktiver Beschleuniger. Die Vulkanisate sind gut temperaturbeständig und widerstandsfähig gegen Oxydation, Öle, Aromaten und hydraulische Flüssigkeiten aus Basis von Petroleum und Polyphosphaten. Mischpolymerisate mit Acrylnitril als zweiter Komponente sind den anderen Acrylat-Elastomeren bezüglich Wasserbeständigkeit und Tieftemperaturverhalten etwas überlegen. *F. Peters* (Hagen/W.)

Dogadkin, B., A. Dobromyslova, L. Sapozkova, I. Tutorskij (*M. V. Lomonosov*-Inst. f. chem. Fein-Technologie, Moskau). **Der Einfluß von Merkaptobenzthiazol auf die Strukturänderungen im Kautschuk bei Oxydation, Wärmebehandlung und Plastifizierung.** (Kolloidnyj Žurnal **19**, 421–429, 1957.)

Merkaptobenzthiazol (MBT) beschleunigt den oxydativen Abbau von Kautschuk wesentlich.

Beim Erwärmen der benzolischen Lösung von Naturkautschuk auf 100° in inerter Gasatomsphäre werden nichtreversible Veränderungen des Kautschuks nicht beobachtet, gleichgültig, ob MBT anwesend ist oder nicht.

Die Plastifizierung von Naturkautschuk an Luft bei Temperaturen von 100° bis 150° wird durch Zugabe von MBT verstärkt. Diese Erscheinung hängt hauptsächlich mit der beschleunigenden Wirkung von MBT auf den oxydativen Kautschukabbau zusammen. Bei niedrigen Temperaturen in inerter Gasatmosphäre vorgenommene Plastifizierung wird durch MBT ebenfalls beschleunigt. Hier wird MBT verbraucht bei der Wechselwirkung mit polymeren Radikalen, die beim mechanischen Zerreißen der Kautschukmolekülketten entstehen.

Die verschiedenen Fraktionen des Plastikats enthalten unterschiedliche Mengen von MBT, und zwar wächst der MBT-Gehalt mit zunehmendem Anteil von 1-4-Strukturen in den Kautschukmolekülketten. Dies deutet darauf hin, daß MBT hauptsächlich mit dem im Laufe der Plastifizierung gebildeten Radikalen vom Allyl-Typ reagiert.

Für die Reaktion von MBT mit Kautschuk bei den besprochenen mechanischen und Oxydationsprozessen wurde ein Schema aufgestellt.

K. C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Mori, Y., Y. Minoura u. *M. Imoto* (Inst. of Polytechn., Osaka City Univ., Osaka, Japan). **Vinylpolymerisation. XXII. Bestimmung der Länge und der Anzahl der auf Naturkautschuk gepfropften Polystyrolzweige.** (Makromol. Chem. **25**, 1–6, 1957.)

Pfropfpolymerisate, die durch Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Kautschuk sowie Benzoylperoxyd oder Azoisobutyronitril als Katalysator hergestellt worden waren, wurden durch fraktionierte Fällung von dem daneben gebildeten Polystyrol abgetrennt und danach mit Perbenzoesäure und Perjodsäure stufenweise oxydiert. Dadurch war eine Unterscheidung der in den Mischpolymerisaten enthaltenen Kautschuk- und Polystyrolanteile möglich. Viskositätsmessungen zeigten, daß die aufgepfropften Polystyrolzweige die gleichen Molekulargewichte besaßen wie das frei entstandene Polystyrol. Die Zahl und die Länge der aufgepfropften Polystyrolzweige wurden berechnet und es wurde angegeben, in welcher Weise Zahl und Länge von den bei der Herstellung der Pfropfpolymerisate anwesenden Kautschuk-, Monomeren- und Initiatorkonzentrationen abhängen.

M. Cherubim (Hannover)

Bevilacqua, E. M. (U. S. Rubber General Labor., Passaic, New Jersey). **Pfropfpolymere des Naturkautschuks.** (J. Polymer Sci. **24**, 292–296, 1957.)

Es wurde festgestellt, daß bei der Reaktion von Naturkautschuk mit verschiedenen Styrolmengen in Latices, denen gleichzeitig Peroxyde zugesetzt waren, Pfropfpolymere entstehen, die sich in ihrem Löslichkeitsverhalten beträchtlich von einfachen Styrol-Naturkautschuk-Mischungen unterscheiden. Man kann annehmen, daß der Kautschuk bei dieser Reaktion vernetzt wird und dabei zugleich Polystyrolketten mit in das Netzwerk einpolymerisiert werden, so daß im Endergebnis zwei durch C—C-Bindungen vernetzte Phasen vorliegen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen ließen deutlich lokale Polystyrolanreicherungen bei den Kautschukpartikeln erkennen.

M. Cherubim (Hannover)

Lundstedt, O. W. u. *E. M. Bevilacqua* (U. S. Rubber General Labor., Passaic. New Jersey). **Polystyrol-Naturkautschuk-Verschnitte.** (J. Polymer Sci. **24**, 297, 1957.)

Die Schlagfestigkeiten von Naturkautschuk-Polystyrol-Verschnitten sind, wie durch ein Kurvenbild veranschaulicht wird, wesentlich größer als diejenigen einfacher Kautschuk-Polystyrol-Mischungen. *M. Cherubim* (Hannover)

Scheele, W., H. Grasemann u. *G. Mau* (Kautschukinst. a. d. Techn. Hochschule Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 17. Mitteilg. Die Rolle der Oxyde bei der Vulkanisation durch Verbindungen der Thiuramreihe.** (Kautschuk u. Gummi **10**, WT 241–250, 1957.)

Bei der Reaktion des Tetraalkylthiuramdisulfides mit einem Zinkoxydüberschuß wurden die Thiuramabnahme und die Zunahme des im Verlaufe der Reaktion gebildeten Dithiocarbaminates durch konduktometrische und spektrophotometrische Analyse verfolgt. Beide Analysenmethoden zeigten übereinstimmend, daß die Dithiocarbaminatbildung einem temperaturunabhängigen Grenzwert zustrebt, der – bezogen auf die Menge des vorgelegten Thiuramdisulfides – bei 90 Mol%, also höher als der bei der Thiuramvulkanisation von Naturkautschuk, Buna und Perbunan beobachtete Grenzwert (66 Mol%) liegt. Solange aber die Gemische aus Thiuramdisulfid und Zinkoxyd noch nicht ausreagiert hatten, führte die spektrophotometrische Analyse zu höheren Dithiocarbaminatgehalten als die Konduktometrie. Demgegenüber wurden bei der spektrophotometrischen Untersuchung der Thiuramvulkanisation die gleichen

kinetischen Verhältnisse gefunden, die sich bereits in früheren Arbeiten bei Anwendung der Konduktometrie ergeben hatten.

M. Cherubim (Hannover)

Lorenz, O. u. *E. Echte* (Kautschukinst. a. d. Techn. Hochschule Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 18. Mitteilg. Über die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Schwefel in Gegenwart von Mercaptobenzothiazol.** (Kautschuk u. Gummi **10**, WT 273–277, 1957.)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluß der Schwefelkonzentration und des Zinkoxydgehaltes auf die Kinetik der Vulkanisation von Naturkautschuk durch Schwefel in Gegenwart von Mercaptobenzothiazol, Zinkstearat und Zinkoxyd. Die Untersuchungen zeigten, daß die Geschwindigkeitskonstante der Schwefelabnahme der Anfangskonzentration des Schwefels umgekehrt proportional ist, während die Geschwindigkeitskonstante der reziproken Gleichgewichtsquellung der Wurzel aus der Anfangskonzentration des Schwefels umgekehrt proportional ist. Beide Geschwindigkeitskonstanten sind aber praktisch unabhängig vom Zinkoxydgehalt. Der während der Vulkanisation auftretende Verbrauch an Beschleuniger steigt mit zunehmendem Schwefelgehalt an. Die Abhängigkeit der verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten sowie der reziproken Gleichgewichtsquellung von der Zusammensetzung der Mischung wird durch einige Gleichungen wiedergegeben.

M. Cherubim (Hannover)

Ballantine, D. S. (Brookhaven. National Labor). **Die Wirkung der Bestrahlung bei der Herstellung von Pfropf- und Block-Mischpolymerisaten.** (Modern Plastics **35**, 171–176, 1957.)

Bei der Bestrahlung eines Polymeren können Radikale entstehen, die in Gegenwart eines zur Radikalpolymerisation befähigten Monomeren mit diesem unter Bildung von Pfropf- bzw. Block-Mischpolymerisaten weiterreagieren können. Die dabei natürlich auch stattfindende Homopolymerisation des Monomeren tritt um so stärker zurück, je empfindlicher das Polymere und je unempfindlicher das Monomere gegen Bestrahlung ist. Zum Beispiel ergeben Polymethylacrylat und Äthylen ein zur Mischpolymerisation günstiges Gemisch. Die praktische Durchführung der Mischpolymerisation durch Bestrahlung kann am einfachsten so erfolgen, daß das Polymere im Monomeren gegebenenfalls unter Zugabe eines Lösungsmittels, verteilt oder aufgequollen, und dann die Bestrahlung vorgenommen wird. Zur Vermeidung der Homopolymerisation erscheint es jedoch vorteilhafter, das Polymere zunächst allein vorzubestrahlen und dann erst in das inhibitorfreie Monomere zu überführen, wo dann die Mischpolymerisation – bei nur geringer Homopolymerisation des Monomeren – vor sich geht. Während bei diesem Verfahren die Rolle des Sauerstoffes noch nicht geklärt worden ist, gibt es eine andere Methode, die ihn sich zu Nutze macht, indem bei Gegenwart von Sauerstoff bestrahlt wird, So entstehen zunächst Peroxyde, die beim Zerfall Radikale bilden und dadurch die Mischpolymerisation anregen. Neben den verschiedenen Herstellungsverfahren beschreibt der Verfasser auch die Besonderheiten einiger Polymer-Monomer-Kombinationen und weist auf die großen praktischen und theoretischen Möglichkeiten hin, die sich aus der durch Bestrahlung verursachten Propfpolymerisation ergeben. So kann bei relativ geringer Strahlendosis eine große Zahl neuer Mischpolymere hergestellt werden, und durch deren systematische Untersuchung könnten wichtige Aufschlüsse z. B. über Verzweigung und Kristallinität von Polymeren gewonnen werden. Von einigen Propfpolymeren werden in der vorliegenden Arbeit auch die Eigenschaften beschrieben. Unter anderem wird darauf hingewiesen, daß die Mischpolymeren aus Polyäthylen und Vinylcarbazol weniger spröde sind als die Homopolymeren des Vinylcarbazols, und daß die Resistenz des Polydimethylsiloxans gegen Lösungsmittel durch Propfung mit Acrylnitril herabgesetzt werden kann. *M. Cherubim* (Hannover)

Kammermeyer, K. (Dept. of Chem. Eng., State Univ. of Iowa, Iowa City, Iowa). **Siliconkautschuk als selektives Trennungsmittel.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 1685–1686, 1957.)

Die Messung der Gasdurchlässigkeit von unverstärkten und glasfaserverstärkten Siliconkautschukfilmen zeigte, daß diese Filme im Vergleich zu denen aus anderen plastischen Materialien sehr viel durchlässiger für Kohlendioxyd, Wasserstoff und Stickstoff sind, und daß diese Durchlässigkeit vor allem sehr viel stärker selektiv ist. Daher sind die Siliconkautschukfilme geeignete Trennungsmittel für Gase und Dämpfe, wobei ihnen auch noch ihre große thermische Widerstandsfähigkeit zugute kommt. *M. Cherubim* (Hannover)

Dixon, St., D. R. Rexford u. *J. S. Rugg* (Elastomer Chemicals and Organ. Chem. Dpts., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del.). **Mischpolymerisate aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen. Elastomere mit großer thermischer Stabilität.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 1687–1690, 1957.)

Wenn Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen oberhalb 100° C in Emulsion bei Gegenwart eines Redoxkatalysators copolymerisiert werden, erhält man farblose, in Ketonen lösliche Polymere mit einem (nach osmotischen Messungen) bei 150000 liegenden Molekulargewicht. Für einen typischen Vertreter solcher Mischpolymeren, das „Viton A", sowie für einige aus „Viton A" durch Behandlung mit Peroxyden, polyfunktionellen Aminen oder energiereicher Strahlung hergestellte Vulkanisate wurden wichtige physikalisch-technische Eigenschaften angegeben und gegebenenfalls auch in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Polymerisates betrachtet. Dabei zeigte sich unter anderem, daß die „Viton A"-Vulkanisate durch ihre in vieler Beziehung besonderen Eigenschaften, so ihre große thermische Widerstandsfähigkeit, ihre Oxydations- und Korrosionsbeständigkeit, zur Verwendung in der Fahrzeug- und Flugzeugindustrie sehr geeignet sind.

M. Cherubim (Hannover)

van Ness, H. C., O. E. Dwyer und *W. W. Slobb* (University of Rochester, Rochester N.Y.). **Die gleichzeitige Entfernung von Styrol und Methanol aus Latex und synthetischem Kautschuk.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 1271–1276, 1957.)

Die bei der Herstellung von cold rubber bedeutsame Entfernung des in der wäßrigen Lösung verbliebenen Styrols sowie des Methanols durch Wasserdampfdestillation wurde in der beschriebenen Arbeit untersucht. Die Abhängigkeit der molaren Verdampfungsgeschwindigkeit des Styrols von der Dampfgeschwindigkeit, der Styrolkonzentration

und der Methanolkonzentration wurde quantitativ formuliert und es wurden auch einige Hinweise für die praktische Nutzanwendung der erhaltenen Resultate gegeben. *M. Cherubim* (Hannover)

Peters, J. (Bell Telephone Labor. Murray Hill N.J.). **Hartgummi.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 1604–1606, 1957.)

Übersicht über die im Jahre 1956 erschienenen Arbeiten und Fortschritte mit Literaturzusammenstellung. *J. Stauff* (Frankfurt a. M.)

Seymour, R. B. (Loven Chem. of Californ. Newhall, Calif.). **Kunststoffe.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 1629–1639, 1957.)

Übersicht über die im Jahre 1956 erschienenen Arbeiten und Fortschritte mit Literaturzusammenstellung. *J. Stauff* (Frankfurt a. M.)

Westlinning, H. (Kalscheuren). **Über den Einfluß des Mischverfahrens auf die Dispersion von ISAF-Rußen in Kautschuk.** (Kautschuk u. Gummi **10**, WT 258–268, 1957.)

Da ungenügende Dispersion von Rußen in Mischungen die Zerreißfestigkeit der daraus hergestellten Vulkanisate beträchtlich erniedrigen kann, wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht, in welcher Weise die Dispersion eines Rußes von dem jeweils angewendeten Mischverfahren abhängt. Dazu wurden einige ISAF-Ruße nach zwei verschiedenen Verfahren eingemischt und die aus diesen Mischungen hergestellten Vulkanisate unter dem Mikroskop betrachtet, sowie auf die Güte ihrer physikalisch-technischen Eigenschaften geprüft. Bei den Untersuchungen zeigte sich, daß die Vulkanisate, in die der Ruß nach Verfahren *A* ohne Vormastikation eingemischt worden war, den Ruß schlecht dispergiert enthielten und im Zusammenhang damit niedrige Zerreißfestigkeiten und Kerbzähigkeiten aufwiesen. Demgegenüber wurden beim Einmischen nach Verfahren *B*, das sich von *A* im wesentlichen durch eine Vormastikation des Kautschuks und Abkühlen des Mastikates vor dem Einmischen unterschied, gute Dispersionen erzielt und die aus diesen Mischungen hergestellten Vulkanisate zeigten Festigkeiten und Kerbzähigkeiten, die auf einem mit Labormischungen vergleichbaren Niveau lagen. Auch beim Anvulkanisationsverhalten und der Spritzbarkeit der Mischungen, dem Abrieb und der Oberflächenstruktur der Vulkanisate war ein Einfluß des Mischverfahrens, d. h. der Rußdispersion festzustellen. Die geschilderten Verhältnisse trafen nicht nur für Mischungen mit ISAF-Rußen, sondern weitgehend auch für solche mit HAF-Rußen zu. Die Untersuchungen führten zu dem Schluß, daß für die Erzielung einer guten Rußdispersion der Zustand des Kautschuks im Augenblick des Zusammentreffens mit dem Ruß maßgebend ist.

M. Cherubim (Hannover)

Colodny, P. C. u. *A. V. Tobolski* (Frick Chem. Lab., Princeton Univ., Princeton, N. J.). **Chemorheologische Untersuchungen von Polyurethanelastomeren.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4320–4323, 1957.)

2 Reihen von Polyurethanelastomeren wurden hergestellt, die a) vorwiegend Urethanbindungen und b) gleich viele Urethan- und substituierte Harnstoff- oder Biuret-Gruppen enthielten. Das rheologische Verhalten dieser Substanzen wurde mit Hilfe von Firestone-Relaxometern untersucht. Es wurde festgestellt, daß das Verhältnis der Spaltungsgeschwindigkeiten von Urethangruppen und substituierten Harnstoff- und Biuretgruppen 1/10 beträgt. *Rolf Duden* (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Grove, C. S., jr. (Syracuse University, Syracuse 10 N.Y.). *Casey, S. R.* (W. A. Sheaffer Pen Co., Fort Madison, Iowa) u. *J. L. Vodonik* (Minnesota Mining and Manufacturing Co.). **Fasern.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 1599–1603.)

Übersicht über die im Jahre 1956 erschienen Arbeiten und Fortschritte mit Literaturzusammenstellung. *J. Stauff* (Frankfurt a. M.)

Haly, A. R. u. *M. Feughelman* (Physics and Engineering Unit, Wool Textile Res. Lab., Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, The Hermitage, Ryde, N. S. W., Australien). **Anwendung der statistischen Theorie der Elastomeren auf die superkontrahierten Keratinfasern.** (Text. Res. J. **27**, 919–924, 1957.)

Es wird angenommen, daß die Superkontraktion darin besteht, daß die zwischen zwei Vernetzungsstellen liegenden Anteile der Makromoleküle eine regellose Lage ihrer starren gegeneinander verdrehbaren Segmente bekommen. Die Anzahl dieser Segmente n läßt sich einerseits mittels der *Eyring*schen Formel für die Entfernung der Enden eines geknäuelten Moleküls ermitteln, indem man anstelle des geknäuelten Makromoleküls den Molekülabschnitt zwischen zwei Vernetzungsstellen einführt und in der Formel

$$r^2 = n\, l^2 \frac{1 + \cos\delta}{1 - \cos\delta}$$

für l/r den Quotienten röntgenographisch ermittelter Perioden einführt. Man erhält für n Werte zwischen 10 und 20. Ähnliche Werte erhält man aus einer von *R. L. G. Treloar* (The Physics of Rubber Elasticity, Oxford University Press 1949) angegebenen Formel, welche die Anfangselastizität mit dem wahren Molgewicht und dem Formelgewicht der zwischen zwei Vernetzungsstellen liegenden Molekülanteile verknüpft. Nimmt man an, daß die Vernetzungsstellen durch Cystinbrücken dargestellt werden, so läßt sich aus dem Cystingehalt berechnen, daß nur etwa die Hälfte des vorhandenen Cystins für die Vernetzung in Anspruch genommen wird.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Chowdhury, S. K. (Technological Research Laboratories, Indian Central Jute Committee, Calcutta, Indien). **Über die röntgenographisch ermittelte Größe der intermizellaren Zwischenräume und kapillaren Räume bei Jutefasern.** (Text. Res. J. **27**, 935–939, 1957.)

Die Größe der intermizellaren Zwischenräume und Kapillarräume wird durch Einlagerung von kolloidem Gold oder Silberpartikeln nach *Frey-Wissling* untersucht. Aus Untersuchungen von *Heyn* (J. Appl. Phys. **26**, 1113, 1955) ergibt sich der mittlere Mizellabstand so klein, daß Partikeln mit einem Durchmesser von 100 ÅE zwischen den Mizellen nicht sollten untergebracht werden können. Hierfür kommen nur die weiteren kapillaren Zwischenräume in Betracht. Bei kurzzeitigen Behandlungen mit verdünnten Lösungen treten nur

diese in Erscheinung. Bei Ramie sind im Gegensatz zu Jute die Zugänge zu den kapillaren Räumen nicht durch Nichtzellulose-Bestandteile blockiert. Die Partikelgrößenbestimmung erfolgt röntgenographisch. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Haly, A. R. u. *J. Griffith* (Physics and Engineering Unit, Wool Textile Research Laboratories, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, The Hermitage, Ryde, N. S. W., Australien). **Eindringen von Lithiumbromidlösungen in Keratinfasern und deren Superkontraktion.** (Text. Res. J. **28**, 32–40, 1958.)

Untersucht wurden Merino- und Corriedale-Wolle, Mohair- und Menschenhaar. Lithiumbromid durchdringt die Wollfaser nur punkt- bzw. abschnittsweise, wobei die Epikutikel hinderlich ist. Behandelt man jedoch mit butanolischer Kalilauge (0,2 g/Ltr.) vor, so erfolgt das Eindringen gleichmäßig. Die Beteiligung der verschiedenen Faserbestandteile an der Superkontraktion bzw. Quellung und Hautfaltung wird teils durch Untersuchung des zeitlichen Ablaufs der Superkontraktion, teils mikroskopisch geklärt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Tsuda, Y. u. *S. Mukoyama* (Research Center, Toyo Rayon Co., Ltd. Otsu, Shiga, Japan). **Zusammenhang zwischen experimentell ermittelter lateraler Ordnung und Mantelstruktur bei Viskosekunstseide.** (Text. Res. J. **27**, 945–949, 1957.)

Die Löslichkeit von Zellulose in Natronlauge nach Vorbehandlung mit methylalkoholischer Salzsäure bzw. die Änderung dieser Löslichkeit mit der Laugenkonzentration wird als geeignet zur Bestimmung des lateralen Ordnungsgrades bzw. der Kristallinität erachtet. Trägt man die Änderung der Löslichkeit mit der Laugenkonzentration über der Laugenkonzentration auf und erhält man dabei zwei Maxima statt eines einzigen, so wird dies als Anzeichen dafür angesehen, daß eine Mantelfaser vorliegt bzw. diese Annahme wird durch ein Studium der Anfärbbarkeit der Faserquerschnitte belegt. Zusammenhänge mit der Zusammensetzung der Spinnbänder werden aufgezeigt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Textilveredlung

Haydel, Ch. H., H. J. Jansen, J. F. Seal, H. L. E. Vix u. *E. A. Gastrock* (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.). **Ein- und Auflagerung von Polyacrylnitril auf Baumwollgarn und physikalische Eigenschaften des Produktes.** (Text. Res. J. **27**, 975–982, 1957.)

Die Gleichmäßigkeit der Auflagerung der Polyacrylnitrilschicht wurde elektronenmikroskopisch kontrolliert. Erwartungsgemäß wurde durch die Behandlung die chemische Angreifbarkeit vermindert und die Verrottungsbeständigkeit erhöht. Während Reißfestigkeit und Scheuerbeständigkeit günstig beeinflußt wurden, blieben Hitze- und Wetterbeständigkeit unverändert; die Knickbeständigkeit aber nahm ab. Es können dieselben Vorrichtungen wie bei der Cyanoäthylierung von Baumwolle (alkalischen Behandlung mit Acrylnitril) benutzt werden, es sind lediglich andere Katalysatoren erforderlich.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

12. Gerberei

Cooper, D. R. (gegenw.: Leather Industries Research Institute, Grahamstown, South Africa) u. *P. Johnson* (Department of Colloid Science, The University, Cambridge, England). **Die löslichen Proteine der Rinderhaut. I. Extraktion mit wäßriger Natriumchloridlösung.** (Biochim. Biophys. Acta **26**, 317–329, 1957.)

Der mit 10%iger wäßriger Natriumchloridlösung erhaltene Rinderhautextrakt wird elektrophoretisch, spektroskopisch und mit Hilfe der Ultrazentrifuge untersucht. Die elektrophoretisch erhaltenen 5 Komponenten (*A, B, C, D* und *E*) zeigen ausnahmslos weniger das Verhalten von Kollagen (totale Abwesenheit von Hydroxyprolin) als das von Serumalbumin (*A*) und Globulinen (*B, C, D* und *E*).

Die fraktionierte Fällung des Gesamtextraktes mit 40% und 100% gesättigter wäßriger Ammoniumsulfatlösung ergibt zwei Fraktionen, von denen die erste genauer untersucht wird. *A* kann in 80%iger Reinheit isoliert werden und zeigt vorzugsweise die Eigenschaften von Serumalbumin. Seine im Verhältnis zum Serumalbumin niedrigere Sedimentationskonstante wird mit der Anwesenheit von Kohlenhydraten erklärt, die durch Anfärben der Elektropherogramme ebenso in *E* nachgewiesen wurden. Saure Mucopolysaccharide sind in *B, C* und *E* enthalten. *H. v. Portatius* (München)

Cooper, D. R. (Leather Industries Research Institute, Grahamstown, South Africa). **Die Bildung von Fibrillen aus Rinderhautextrakten.** (Biochim. Biophys. Acta **26**, 330–335, 1957.)

Sowohl mit 10%iger Kochsalz- als auch mit 0,07 molarer Natriumphosphatlösung gewonnene Extrakte aus Kalbshaut bilden im Gegensatz zu denen aus Rindshaut schraubenförmig verdrillte Fibrillen, wenn man den nach der Dialyse dieser Extrakte erhaltenen Rückstand in einem Zitratpuffer löst ($\mu = 0{,}2$, $p_H = 3{,}8$) und erneut gegen Wasser hydrolysiert.

Der hohe Anteil der Kochsalzextrakte an nicht kollagenen Proteinen (ausgenommen die Serumproteine) wird für die Bildung von Fibrillen verantwortlich gemacht. Außerdem scheinen Mucoproteine, Hyaluronsäure, sowie die Änderung des p_H-Wertes und der Ionenstärke die Bildung von Fibrillen zu beeinflussen.

H. v. Portatius (München)

Nayudama, Y., S. K. Jayaraman u. *T. S. Krishnan* (Central Leather Research Institute, Madras, India). **Der Einfluß von Salzen auf die Gerbung mit Formaldehyd I.** (J. Amer. Leath. Chem. Ass. **52**, 238–247, 1957.)

Es wird der Einfluß von 20 verschiedenen anorg. und org. Salzen bei p_H 7 auf die Menge des aufgenommenen Formaldehyds bei der Formaldehydgerbung von Kollagen untersucht. Der Salzzusatz erhöht die Aufnahme von Formaldehyd beträchtlich, ebenso die Schrumpfungstemperatur, während das Quellungsvermögen sich verschlechtert. Änderungen des p_H-Wertes ergeben im Bereich von 3,5 bis 5 einen Abfall, unter einem p_H von 3,5 und oberhalb von 5 jedoch einen Anstieg. Es wird festgestellt, daß sowohl das Kation wie das Anion durch Entladen der basischen Gruppen zur vermehrten Formaldehydaufnahme beitragen, der allgemeine Mechanismus ist jedoch noch unbekannt.

H. v. Portatius (München)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Weiss, A., A. Mehler, G. Koch und *U. Hofmann* (Technische Hochschule Darmstadt). **Über das Anionenaustauschvermögen der Tonmineralien.** (Z. anorg. allg. Chem. **284**, 247–271, 1956.)

Der Einfluß von p_H, Verweilzeit und F^--Ionenkonzentration der Austauschlösung auf den F^-/OH^--Austausch sowie deren Reversibilität wurden untersucht.

In der Montmorillonit-, Beidellit- und Vermikulitgruppe geht der Anionenaustausch an den Rändern der Oktaederschichten vor sich. Das Austauschvermögen hängt daher von der Größe des Durchmessers der Kristalle und von den Ladungen der Kationen an den Rändern der Schichten ab. Es ist innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der Dicke der Randkationen durch die Änderung des Anionenaustauschvermögens bei Reduktion und Oxydation ermittelt worden.

In der Kaolinitgruppe sind die an der einen Basisflache des Kristalles liegenden OH^--Gruppen gegen F^--Ionen austauschbar. Die Höhe des Austauschvermögens hängt daher von der Dicke der Kristalle ab. Bei Kaolinit und Halloysit geht die Reaktion über den Austausch hinaus und führt schließlich zur Bildung von $(NH_4)_3AlF_2$ und amorphem SiO_2. In nicht oder nur teilweise entwässertem Halloysit kann Ammoniumfluorid an Stelle von Wasser eingelagert werden. Daher geht die Zersetzung hier rascher vor sich als bei Kaolinit.

Die Bestimmung des Anionenaustauschvermögens von OH^- gegen F^- wird durch Verunreinigungen wie z. B. Calcit, Dolomit, Eisenspat, Limonit u. dgl. gestört.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Lennon, J. W. (Battelle Memorial Institute, Columbus 1, Ohio). **Keramische Produkte.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 1588–1592, 1957.)

Übersicht über die im Jahre 1956 erschienenen Arbeiten und Fortschritte mit Literaturzusammenstellung. *J. Stauff* (Frankfurt a. M.)

15. Metallforschung

Keil, A.-Pforzheim und *E. Freudiger*-Attleboro, USA. **Bemerkungen zur Struktur von Kontaktspitzen.** (Z. f. Metallkde. **48**, 24, 1957.) (1 S.)

Die Röntgenuntersuchung einer im Schließvorgang durch eine unverzögerte Kondensatorentladung zwischen Gold-Nickel-Kontakten (16 Gew.-% Ni) gezüchteten Spitze ergab für die Spitze den reinen Mischkristall. Elektronenmikroskopische Oberflächenaufnahmen einer ähnlichen Spitze zeigen, daß bei Legierungen mit höheren Nickelgehalten auch bei extrem kleinen Selbstinduktionen der Bereich der reinen Brückenwanderung nicht mehr erreicht wird.

F. Peters (Hagen/W.)

Mühlberger, H. (Frankfurt a. M.). **Beobachtungen beim elektrolytischen Polieren von Metallen.** (Metall **11**, 756, 1957.) (5½ S.)

Die Erscheinungen werden beschrieben, die beim elektrolytischen Polieren von Kupfer und Messing in Phosphorsäure beobachtet werden. Der Einfluß einer Änderung der Elektrolytströmungsgeschwindigkeit auf die Form der Stromspannungskurve und die damit verbundenen Veränderungen des Oberflächenzustandes an der zu polierenden Anode bringt folgende Ergebnisse:

Beim elektrolytischen Polieren von Metallen muß vor der Anode eine elektrische Feldstärke bestimmter Mindestgröße wirksam sein. Die anodische Stromdichte muß beim Polieren im „Plateau" der Stromspannungskurve mindestens so groß sein, daß die Lösungsprodukte einen die Anode einhüllenden viskosen Film bilden. Dieser viskose Film steuert die Zuführung der sogenannten „acceptoren" zur Anode in der Weise, daß hiervon nicht mehr an die Anode gelangen, als dort zur Metallauflösung unter Glänzbedingungen notwendig sind.

Die Geschwindigkeit der Metallösungsreaktionen ist eine Funktion der Geschwindigkeit, mit welcher der viskose Anodenfilm in den Elektrolyten abfließt oder mit anderen Worten: die maximale Metallösungsgeschwindigkeit hängt von der Elektrolytströmungsgeschwindigkeit ab und nimmt bei dieser zu.

Für das Polieren von Kupfer, Messing und V_2A-Stahl ist die Spannung an den Elektroden für die Polierbedingungen kennzeichnend.

Das Plateau in der Stromspannungskurve ist dadurch gegeben, daß beim Polieren ohne Sauerstoffentwicklung die Geschwindigkeit der Metallösungsreaktionen nicht nur durch die Spannung an den Elektroden, sondern auch durch die Geschwindigkeit bestimmt wird, mit welcher die Lösungsprodukte in den Elektrolyten abfließen. Die Bildung der viskosen Schicht ist aber mit einer Zunahme des elektrischen Widerstandes verbunden. Nach dem *Ohm*schen Gesetz nimmt deshalb bei gleichbleibendem Strom die Spannung zu.

F. Peters (Hagen/W.)

Holik, L. u. *H. Nowotny*, (Wien). **Der Aufbau von Oxydschichten an Elektrolytkondensatoren und deren elektrische Eigenschaften.** (Metall **11**, 737, 1957.) (4½ S.)

Die Unterschiede im Aufbau der Oxydschicht bei der elektrochemischen Oxydation an Al-Folien, ihre Abhängigkeit vom Ausgangszustand, Formierverfahren usw. werden erörtert. Je nach dem Verwendungszweck des Kondensators für Gleich- oder Wechselspannung werden an die Oxydschicht verschiedene Anforderungen gestellt, und dementsprechend ist der Formiervorgang im ersten Fall auf die Richtung von gut kristallisiertem γ-Al_2O_3, das in Chromsäure-Phosphorsäure nicht dispergierbar ist, zu lenken, während im zweiten Fall nur bei Ausbildung von röntgenamorphen Oxyden günstige Betriebsbedingungen erwartet werden können.

F. Peters (Hagen/W.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

In Kürze erscheint:

Elastizität / Plastizität und Struktur der Materie

Von

Dr. R. Houwink

Mit einem Kapitel über die Plastizität der Kristalle von Prof. Dr. *W. G. Burgers*

Mit einem Geleitwort vom ehem. Präsident Dr. Ing., Dr. Ing. e. h. *E. Seidl*

3. Auflage 1958. XVI, 378 Seiten mit 238 Abbildungen Brosch. DM 33,—, Lw. DM 35,—

Die *Houwink*sche Monographie dient der modernen Werkstoff-Forschung und setzt sich zum Ziel, eine engere Fühlungnahme zwischen Physiker, Chemiker und wissenschaftlichen Technologen zu erleichtern.

Inhaltsverzeichnis (gekürzt)

Elastische und plastische Verformungen. Elastizität, Relaxation, Hysterese / Die Fließgrenze / Meßmethoden / *Innere Struktur der Stoffe bezüglich ihres deformationsmechanischen Verhaltens.* Anziehende und abstoßende Kräfte / Festkörper-Gele / Flüssigkeiten

Bildung eines festen Stoffes aus einer Flüssigkeit und ihre Folgen auf die deformationsmechanischen Eigenschaften

Bedingungen für elastisches und plastisches Verhalten der Stoffe im allgemeinen

Plastizität von Kristallen

Die praktische Wertbestimmung von Metallen. Die Spannungs-Dehnungskurve / Die Struktur der Metalle im Zusammenhang mit deren rheologischem Verhalten / Die praktischen Kenngrößen / Die industrielle Brauchbarkeit von Metallen

Amorphe Stoffe (*Glas, Harze, Bitumen*). Innere Struktur. Elastische und plastische Eigenschaften

Kautschuk, Guttapercha und Balata. Die chemische Struktur von Kautschuk und ihre Veränderung während der Vulkanisation / Theorien über die molekulare Struktur

Zellulose und ihre Abkömmlinge; Stärke

Eiweißkörper (*Proteine*). Gelatine und Leim / Kasein / Wolle und Seide / Muskeln und andere tierische Gewebe / Harnstoff-Formaldehydharze

Brotteig

Anstriche

Ton. Innerer Bau / Vergleich zwischen dem plastischen Verhalten von ionogenen und von nicht-ionogenen Suspensionen

Schwefel. Innere Struktur, elastische und plastische Eigenschaften

VERLAG THEODOR STEINKOPFF
DRESDEN UND LEIPZIG

RHEOLOGICA ACTA

Ergänzungshefte zur Kolloid-Zeitschrift

Herausgegeben von

W. Fritz-Braunschweig, **R. Jung**-Stuttgart, **H. Kroepelin**-Braunschweig, **W. Meskat**-Leverkusen, **F. H. Müller**-Marburg, **M. Pfender**-Berlin, **W. Schlichting**-Braunschweig/Göttingen, **J. Schultz-Grunow**-Aachen.

Die Zeitschrift erscheint zwanglos nach Bedarf in einzeln berechneten Heften verschiedenen Umfanges. Jährlich erscheinen etwa 3 Hefte. Bezieher der Kolloid-Zeitschrift und Mitglieder der deutschen rheologischen Gesellschaften erhalten 20% Nachlaß.

Nummer 1 (April 1958), ca. 80 Seiten mit zahlreichen Abbildungen, etwa DM 20,–, enthält folgende Beiträge:

H. Giesekus (Leverkusen): Die rheologische Zustandsgleichung.

J. Koppelmann (Braunschweig): Über die Bestimmung des mechanischen Elastizitätsmoduls und des dynamischen Schubmoduls im Frequenzbereich von 10^{-5} bis 10^{-1} Hz.

P. G. Meerman (Leiden): Die Bewegung des Schachtkörpers in der Tonsuspension beim Schachtbohrverfahren.

A. Köniğer und **M. Thiele** (Berlin): Viskositätsmessungen an Gußeisenschmelzen.

F. H. Müller und **A. Engelter** (Marburg): Meßmethode für Wärmeeffekte bei Deformationsvorgängen.

K. Edelmann (Berlin): Rheologische Untersuchungen bei der Mastizierung von Kautschuk.

J. Schurz (Graz): Die Möglichkeiten der Interpretation von Fließkurven.

W. Weber (Braunschweig): Über das Verhalten von Silikonölen.

M. Popov (Sofia): Experimentelle Untersuchung eines Rotationsviskosimeters mit koaxialen Zylindern.

W. Meskat und **H. Hoffmann** (Leverkusen): Relaxationsvorgänge bei Monofilen unter gleichzeitiger überlagerter Zugwechselbeanspruchung

P. G. Meerman (Leiden): Zur Frage der rheologischen Nomenklatur.

H. H. Pfeiffer (Bremen): Transaktion of the Socety of Rheology

Nummer 2 (1958) wird die zum 3. Internationalen Rheologenkongreß zu Bad Oeynhausen vom 23. bis 30. 9. 1958 angemeldeten Vorträge enthalten und etwa im August 1958 erscheinen.

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG
DARMSTADT

ED IN STACKS

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany